

CdSeS 量子点/聚苯乙烯薄膜的三阶非线性光学特性

何志聪 李芳

(武汉工程大学理学院光学信息技术实验室, 湖北 武汉 430073)

摘要 以脉宽为 50 fs、波长为 800 nm、重复频率为 1 kHz 的飞秒激光作为激发光源,利用 Z 扫描技术研究了 CdSeS 量子点(QDs)/聚苯乙烯(PS)复合薄膜在非共振区的三阶非线性光学特性。实验结果表明,CdSeS QDs/PS 复合薄膜在 800 nm 光的激发下具有较大的非线性吸收效应;观察到随着激光强度的增加,复合薄膜从饱和吸收(SA)向反饱和吸收(RSA)转变。该反饱和吸收效应主要源于 CdSeS 量子点的双光子吸收(TPA)。并且,双光子吸收系数 β 随着激光强度的增加而增加。当激光强度为 4.2 GW/cm² 和 16.8 GW/cm² 时, β 分别为 1.6×10^{-8} cm/W 和 2.8×10^{-8} cm/W,与已报道的量子点相比较高出 1 个数量级;非线性折射率 n_2 分别为 -6.2×10^{-11} cm²/W 和 2.7×10^{-12} cm²/W,与已报道的量子点相比较高出 2 个数量级。结果表明,CdSeS QDs/PS 复合薄膜在光开关和光限幅等方面具有较大的潜在应用价值。

关键词 非线性光学;CdSeS 量子点;Z 扫描;双光子吸收

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.1007001

Optical Properties of Third-Order Nonlinearities of CdSeS Quantum Dots/Polystyrene Composite Film

He Zhicong Li Fang

(Laboratory of Optical Information and Technology, School of Science, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei 430073, China)

Abstract The off-resonant nonlinear optical properties of the composite film of CdSeS quantum dots (QDs) stabilized in polystyrene (PS) nanosphere are investigated by Z-scan technique with femtosecond laser (800 nm, 50 fs, 1 kHz). It is observed that the signs of the nonlinear absorption coefficients and refractive indices changes from negative to positive with laser intensity increasing, which is due to the transition from saturable absorption to two-photon absorption (TPA). With laser intensity of 4.2 GW/cm² and 16.8 GW/cm², the two-photon absorption coefficient (β) are 1.6×10^{-8} cm/W and 2.8×10^{-8} cm/W, respectively, and the third-order nonlinear refractive indices (n_2) are -6.2×10^{-11} cm²/W and 2.7×10^{-12} cm²/W, respectively, which shows an increase of about one magnitude for β and two magnitudes for n_2 compared with previous reports. The results indicate that CdSe QDs doped PS has high potential application value for all-optical switching devices.

Key words nonlinear optics; CdSeS quantum dots; Z-scan; two photon absorption

OCIS codes 250.5590; 250.4390; 350.2450

1 引言

半导体量子点(QDs)由于其优异的光化学特性而被广泛地应用于生物标记、荧光成像和光通信等领域^[1-3]。同时,由于其三阶非线性光学效应强、响应

速度快,在光学存储和全光器件等方面也有广阔的应用前景,因此量子点的非线性光学特性也引起了越来越多的关注。近年来,很多文献报道了不同种类的量子点,包括 CdS、CdSe、CdTe、CdSe/ZnS 核壳量子点及

收稿日期: 2013-04-09; 收到修改稿日期: 2013-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(11204222)、武汉工程大学科研启动金(237801)

作者简介: 何志聪(1990—),男,硕士研究生,主要从事非线性光学方面的研究。E-mail: hzc_900503987@163.com

导师简介: 李芳(1982—),女,教授,主要从事非线性光学方面的研究。E-mail: lifang_wit@hotmail.com(通信联系人)

CdSeS 量子点等的非线性光学特性,结果表明这些量子点具有大的双光子吸收截面和非线性折射率^[4-8]。例如,吴文智等^[9]利用 532 nm,30 ps 和 800 nm,130 fs 的脉冲激光测得 CdTe 量子点的三阶光学非线性极化率为 CS₂ 的 3.2 倍;Wu Feng 等^[10]利用 532 nm,35 ps 的脉冲激光测得 CdSeS/ZnS 量子点的三阶非线性吸收截面为 $1.26 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$,三阶非线性折射率的数量级为 $10^{-14} \text{ m}^2/\text{W}$ 。

CdSeS 量子点由于可以通过改变其组分来控制吸收峰的位置,进而对其光学特性进行调控,在非线性光学方面具有广阔的应用前景。然而,目前对于在飞秒激光激发下,CdSeS 量子点的非线性光学特性还未见报道,而关于量子点掺杂复合薄膜材料非线性光学特性的相关报道也很少。而聚合物具有长期稳定性和灵活的可再塑性^[11],量子点/聚合物的复合薄膜材料在光电子器件的制备上具有独特的优势,所以,研究量子点聚合物复合材料的光学特性具有重要的意义。本文采用脉宽为 50 fs,波长为 800 nm 的蓝宝石飞秒激光作为激发光,利用 Z 扫描技术研究了 CdSeS 量子点/聚苯乙烯(PS)复合薄膜的三阶非线性光学特性。

2 实 验

CdSeS 量子点(天津游瑞量子点技术发展有限公司提供)是以三正辛基膦(TOP)为表面稳定剂、氯仿为溶剂的油溶性量子点,其投料的元素摩尔比为 S:Se: Cd=0.66:0.05:1,量子点在氯仿中的浓度为 $6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。实验采用旋转涂覆法在熔石英基片(10 mm×10 mm×0.3 mm)上制备 CdSeS/PS 复合薄膜。实验中样品的结构特性通过 X 射线衍射仪(XRD,X' Pert Pro)进行分析。样品的光学吸收光谱是采用双光束紫外-可见光光度计(HITACHI,U3310)在 200~900 nm 的波长范围内进行测量;荧光光谱采用日本 Jasco 公司的 FP-6500 荧光光谱仪测量。

非线性光学特性通过飞秒激光 Z 扫描技术进行测量^[12-13]。实验中,飞秒激光器由锁模钛蓝宝石振荡级和再生放大腔组成,激光的中心波长为 800 nm,重复频率为 1 kHz。样品沿着光轴(z 方向)进行扫描,所用透镜的焦距为 20 cm,光束束腰半径为 30 μm。瑞利长度 Z₀ 值经计算为 3.5 mm。闭孔(CA)和开孔(OA)的 Z 扫描实验中参考光和信号光是通过一个双通道的能量计(Molelectron model # EPM 2000 with model # J8LP heads)同时记录的。

通过光学显微镜观察样品的厚度大约是 10 μm。

3 结果和讨论

CdSeS/PS 复合薄膜样品的 XRD 图如图 1 所示。从图中可以看出,在 44.4°和 64.1°处的位置有衍射峰,其分别对应 CdSeS(220)面和(440)面的衍射峰,其中,主峰(220)面衍射峰的半峰全宽(FWHM)为 0.960°。根据谢乐(Scherrer)公式^[14]可以求出晶粒的尺寸大小为

$$D = 0.89\lambda / (B \cos \theta), \quad (1)$$

式中 λ 为 X 射线的波长,λ = λ_{Kα1} = 0.15406 nm,B 为主衍射峰的半峰全宽,θ 为衍射角。由此可以计算出量子点的半径大小为 4.4 nm。

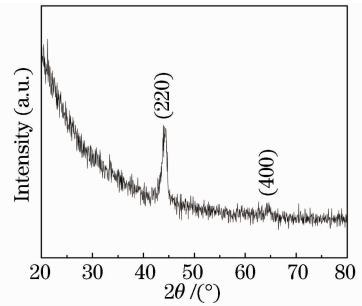
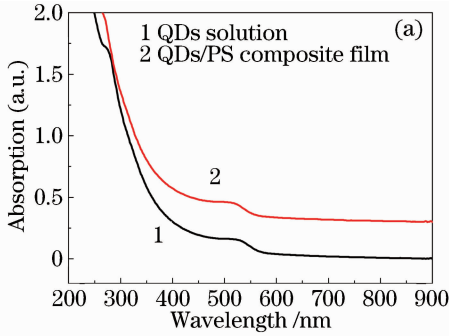


图 1 石英基片上 CdSeS/PS 复合膜的 XRD 图
Fig. 1 XRD pattern of CdSeS/PS composite film on silica substrate

图 2(a)是 CdSeS 量子点和 CdSeS/PS 复合薄膜的紫外-可见光吸收谱。从图中看出,复合薄膜在 250~600 nm 之间出现吸收带,吸收峰在 523 nm 处,在 800 nm 处没有明显的吸收。吸收峰的位置对应最低价带空穴态和导带基态之间的跃迁,即 1S_{1/2}-2S_{3/2}之间的跃迁^[15]。量子点尺寸分布不均匀与大量的表面缺陷使得吸收光谱不是线形状。由此可知 CdSeS 量子点的吸收带边为 523 nm,其带隙能量为 2.375 eV。

图 2(b)是 CdSeS 氯仿溶液、CdSeS/PS 复合膜及 PS 的荧光光谱,激发波长为 400 nm,激发狭缝宽度为 3 nm,发射狭缝宽度为 3 nm。可以看出 CdSeS 量子点溶液及 CdSeS/PS 复合膜在 400 nm 光的激发下,发光峰中心波长均为 537 nm,且 CdSeS 氯仿溶液的荧光强度明显高于 CdSeS/PS。图 2(b)中 3 线为 160 nm 聚苯乙烯球的荧光光谱,可以看出 PS 纳米球在 400~700 nm 范围内不产生荧光,因此所观测到 CdSeS/PS 复合膜的中心波长 537 nm 的发光峰是由 CdSeS 量子点引起的。复合薄膜的发光强度远低于溶液是由于复合薄膜厚度很

薄,所含量子点量少,因此只有少量的量子点被激发发光。比较图2(a)和图2(b),CdSeS量子点的荧光



光谱峰相对于紫外-可见(UV-Vis)光谱峰有一个14 nm的斯托克斯位移,半峰全宽约为30 nm。

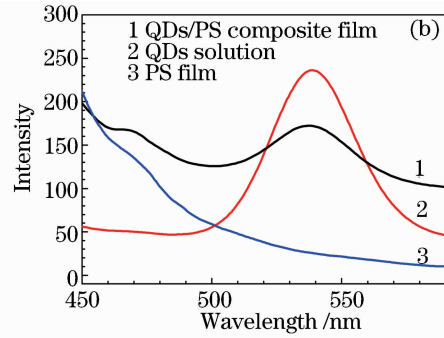


图2 (a) CdSeS量子点氯仿溶液和CdSeS/PS复合薄膜的UV-Vis吸收谱;(b) CdSeS氯仿溶液、CdSeS/PS复合膜及PS膜的荧光光谱

Fig. 2 (a) UV-Vis absorption spectra of CdSeS QDs solution and CdSeS/PS composite film; (b) fluorescence spectra of CdSeS/PS composite film, CdSeS QDs solution and PS film

图3为CdSeS/PS复合薄膜在不同激光能量激发下的开孔Z扫描归一化透射率曲线,结果扣除了PS薄膜的影响。激发能量分别为1.4, 4.2, 16.8 GW/cm²。CdSeS/PS复合薄膜在低激发能量(1.4 GW/cm²)表现出“波峰”形状,表明具有负的非线性吸收系数;随着激光能量的增加(4.2 GW/cm²),曲线表现出中间“波谷”两侧“波峰”的形状,表明其中包含着反饱和吸收成分;随着激光能量的进一步增加(16.8 GW/cm²),曲线表现“波谷”形状,表明具有正的非线性吸收系数。

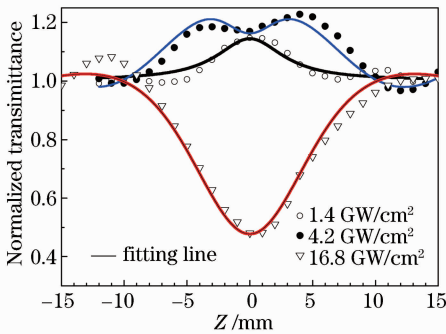


图3 CdSeS/PS复合薄膜在不同激光能量激发下的开孔归一化透射率曲线

Fig. 3 OA normalized transmittance curves of CdSeS/PS composite film excited by different laser intensities

对于半导体量子点,引起光学非线性吸收主要有以下几种机制:饱和吸收(SA)^[16]、非线性散射(NLS)^[17]、自由载流子吸收(FCA)、多光子吸收(MPA)和反饱和吸收(RSA)。在上面提到的机制中,薄膜的非线性散射可以忽略不计^[18]。在此实验中,激光脉冲为50 fs,比带间载流子的寿命短多了,因此在低激光激发能量下自由载流子吸收效应可以

忽略^[19]。反饱和吸收的贡献也可以忽略,因为它们经常在长脉冲(纳秒量级以上)激光情况下才考虑。由于CdSeS量子点的第一激子吸收峰在523 nm,800 nm的单光子能量不足以激发量子点,由于单光子漂白^[18]的原因,所以在低能量激发的情况下表现出饱和吸收现象,而出现“波峰”的形状;随着激光能量的增加,由于CdSeS量子点的双光子吸收特性表现出来,所以逐渐表现出“波谷”的形状。

双光子吸收的归一化透射率曲线可由下列公式给出^[20]

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-\alpha I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad (2)$$

式中 T 是开孔归一化透射率, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ 是薄膜的等效厚度, L 是薄膜的厚度, α 是薄膜的吸收系数, I_0 是激光在焦点处的能量。

由以上分析可知,CdSeS/PS复合薄膜在800 nm处,开孔曲线中表现出饱和吸收现象和双光子吸收现象,因此非线性吸收系数中有两种非线性成分,可以用总的吸收系数表示为

$$\alpha = \alpha_0 \frac{1}{1 + I/I_s} + \beta I, \quad (3)$$

式中 α_0 为线性吸收系数, I 和 I_s 分别是激光辐射能量和饱和能量密度, β 是双光子吸收系数。实验数据的拟合可以通过把(3)式代入(2)式中完成。图3中的实线为不同激光能量下的拟合曲线。可以看到,理论模拟和实验数据很好地吻合,表明使用的模型是正确的。通过处理,得到饱和吸收光强 I_s 为1.9 GW/cm²,1.4 GW/cm²的双光子吸收系数可以忽略不计。在4.2 GW/cm²和16.8 GW/cm²的激光光强激发下,计算得到的 β 分别为 1.6×10^{-8} cm/W

和 2.8×10^{-8} cm/W。可以得出结论,随着激光的强度增加,双光子吸收系数增加,而且与其他报道的量子点结果相比较高出大约 1 个数量级^[21-22]。

图 4 为 CdSeS/PS 复合薄膜的闭孔实验数据,结果扣除了 PS 薄膜的影响。非线性折射率 n_2 可以通过下面的公式拟合^[13]

$$n_2 = \frac{1.232\lambda\tau\omega_0^2\Delta T_{pv}}{(1-S)^{0.25}L_{eff}E}, \quad (4)$$

式中 λ 是激光波长, τ 是激光脉宽, E 是激光在焦点处的能量, ΔT_{pv} 是归一化的透射率的峰谷值差, S 是激光在光阑处的线性透射率。从图 4 可以看出,归一化后的透射率曲线波峰和波谷的位置相对于焦点位置基本对称,先波峰后波谷的闭孔曲线形状表明薄膜具有正的非线性折射率效应。从图中得到峰谷之间的距离为 6 mm, 与 $1.71 Z_0$ 的值很接近,表明该非线性效应为三阶非线性光学效应。在 4.2 GW/cm^2 激光能量下,复合薄膜表现出“先峰后谷”的曲线,为自散焦现象,具有负的三阶折射率。在 16.8 GW/cm^2 激光能量下,复合薄膜表现出“先谷后峰”的曲线,为自聚焦现象,具有正的三阶折射率。它们的值分别为 $-6.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$ 和 $2.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$, 与其他文献报道的量子点结果相比较高出 2 个数量级^[21-22]。 n_2 符号的变化与复合薄膜的非线性光学机制有关^[23]。实验中,饱和吸收占据主要地位,在低激光强度下,曲线呈现出先波峰后波谷的形状,因此产生的三阶非线性折射率为负值。随着激光能量的增加,双光子吸收占据主要地位,曲线呈现出先波谷后波峰的形状,因此产生的三阶非线性折射率为正值。可以把这种原理应用在全光开关器件中。

对于基于波导结构的全光开关器件,定义两个

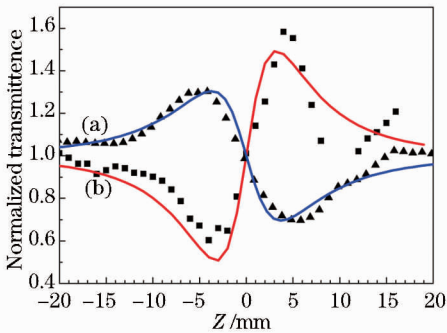


图 4 CdSeS/PS 复合薄膜闭孔归一化透射率曲线。(a) 激光能量为 4.2 GW/cm^2 ; (b) 激光能量为 16.8 GW/cm^2

Fig. 4 Normalized transmittance curves of CdSeS/PS composite film by using CA. (a) Laser intensity is 4.2 GW/cm^2 ; (b) laser intensity is 16.8 GW/cm^2

不同的品质因素来表征材料的非线性折射率是否足够大以至于可以克服线性和非线性吸收的影响,单光子品质因素 $W = (|n_2| I) / \alpha_0 \lambda$ 和双光子品质因素 $T = \beta \lambda / n_2$ ^[24-25]。这两个参数一般要求达到 $W > 1$ 和 $T < 1$ 。在激光能量为 4.2 GW/cm^2 和 16.8 GW/cm^2 时单光子品质因数分别为 33 和 3.9。双光子品质因素分别为 0.023 和 0.9。单光子品质因素和双光子品质因素同时满足 $W > 1$ 和 $T < 1$ 的条件,说明复合薄膜可以作为全关器件应用的潜在材料。

4 结 论

通过飞秒激光 Z 扫描技术测量了 CdSeS QDs/PS 复合膜在非共振区的非线性光学效应,观察到了随着激光强度的增加,CdSeS QDs/PS 复合薄膜由饱和吸收到双光子吸收的非线性吸收过程,非线性折射率也随着强度的增加发生了由负到正的变化,并且 CdSeS QDs/PS 复合薄膜的单光子品质因素和双光子品质因素同时满足 $W > 1$ 和 $T < 1$ 的条件。结果表明,CdSeS QDs/PS 复合薄膜的非线性光学性质在纳米光子器件中有着广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 R Prasanth, J E M Haverkort, A Deepthy, *et al.*. All-optical switching due to state filling in quantum dots[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(20): 4059-4061.
- 2 P Waltner, A Materny, W Kiefer, *et al.*. Phonon relaxation in CdSSe semiconductor quantum dots studied by femtosecond time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering[J]. J Appl Phys, 2000, 88(9): 5268-5271.
- 3 X H Wang, Y M Du, S Ding, *et al.*. Preparation and third-order optical nonlinearity of self-assembled chitosan/CdSe-ZnS core-shell quantum dots films[J]. Phys Chem B, 2006, 110(4): 1566-1570.
- 4 K Wang, J Zhou, L Y Yuan, *et al.*. Anisotropic third-order optical nonlinearity of a single ZnO micro/nanowire[J]. Nano Lett, 2012, 12(2): 833-838.
- 5 K Wang, H Long, M Fu, *et al.*. Size-related third-order optical nonlinearities of Au nanoparticle arrays[J]. Opt Express, 2010, 18(13): 13874-13879.
- 6 Fu Ming, Wang Kai, Long Hua, *et al.*. Resonantly enhanced optical nonlinearity in hybrid semiconductor quantum dot-metal nanoparticle structures[J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(6): 063117.
- 7 R H Xie, G W Bryant, S Lee, *et al.*. Electron-hole correlations and optical excitonic gaps in quantum-dot quantum wells: Tight-binding approach[J]. Phys Rev B, 2002, 65(23): 235306.
- 8 G W Bryant, J P Lewis, C E Jukermeier, *et al.*. Ab initio tight-binding analysis of CdS nanocrystals[J]. Phys Rev B, 2008, 77(20): 205125.
- 9 Wu Wenzhi, Zheng Zhiren, Jin Qinhan, *et al.*. The property of third-order optical nonlinear susceptibility of water soluble CdTe quantum dots [J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(2): 1177-1182.

- 吴文智, 郑植仁, 金钦汉, 等. 水溶性 CdTe 量子点的三阶光学非线性极化特性[J]. 物理学报, 2008, 57(2): 1177-1182.
- 10 Wu Feng, Tian Wei, Chen Wenju, *et al.*. Nonlinear optical properties of CdSe_{0.8}S_{0.2} quantum dots[J]. Journal of Modern Optics, 2009, 10(7): 1868-1873.
- 11 H Du, G Q Xu, W S Chin. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of hybridized CdS-polystyrene nanocomposites[J]. Chem Mater, 2002, 14(10): 4473-4479.
- 12 F Li, P X Lu, H Long, *et al.*. Nonlinear absorption in CuPc-doped PMMA thin film in the femtosecond regime: Experimental and theoretical studies [J]. Opt Express, 2008, 16 (19): 14571-14581.
- 13 H Long, A P Chen, G Yang, *et al.*. Nonlinear optical properties of laser deposited CuO thin films[J]. Thin Solid Films 2009, 517 (15): 5601-5604.
- 14 J I Langford, A J C Wilson. Scherrer after sixty years; a survey and some new results in the determination of crystallite size[J]. Appl Cryst, 1978, 11(2): 102-113.
- 15 V I Klimov, A A Mikhailovsky, S Xu, *et al.*. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots [J]. Science, 2000, 290(5490): 314-317.
- 16 Y Gao, A Tonizzo, A Walser, *et al.*. Enhanced optical nonlinearity of surfactant-capped CdS quantum dots embedded in an optically transparent polystyrene thin film [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(3): 033106.
- 17 Xing Guichuan, Sabyasachi Chakraborty, Kok Loong Chou, *et al.*. Enhanced tunability of the multiphoton absorption cross-section in seeded CdSe/CdS nanorodheterostructures [J]. Appl Phys Lett, 2010, 97(6), 061112.
- 18 M S Neo, N Venkatram, G S Li, *et al.*. Synthesis of PbS/CdS Core-Shell QDs and their nonlinear optical properties [J]. Phys Chem C, 2010, 114(42): 18037-18044.
- 19 Yasuo Tomita, Masa-aki Shibata, Johan Bergquist. Effects of free-carrier absorption on time-resolved pump-probe two-photon absorption in semiinsulating semiconductors [J]. Appl Phys, 1992, 72(3): 1075-1079.
- 20 M Sheik-Bahae, A A Said, T H Wei, *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. Quantum Electron, 1990, 26(4): 760-769.
- 21 G P Banfi, V Degiorgio, M Ghigliazza, *et al.*. Two-photon absorption in semiconductor nanocrystals [J]. Phys Rev B, 1994, (50): 5699-5702.
- 22 D C Rogers, R J Manning, B J Ainslie, *et al.*. Concentration dependence of nonresonant nonlinearity in CdS/sub x/Se/sub 1-x/doped glasses [J]. Technol Lett, 1994, 6(8): 1017-1019.
- 23 Wang Kai, Long Hua, Ming Fu, *et al.*. Intensity-dependent reversal of nonlinearity sign in a gold nanoparticle array [J]. Opt Lett, 2010, 35(10): 1560-1562.
- 24 J He, W Ji, G H Ma, *et al.*. Ultrafast and large third-order nonlinear optical properties of CdS nanocrystals in polymeric film [J]. Phys Chem B, 2005, 109(10): 4373-4376.
- 25 R Rangel-Rojo, K Kimura, H Matsuda, *et al.*. Dispersion of the third-order nonlinearity of metallo-organic compound [J]. Opt Commun, 2003, 228(1): 181-186.

栏目编辑: 韩 峰