

# CdTe 量子点掺杂玻璃的制备及其非线性光学性能

王何宁<sup>1,4\*\*</sup>, 钱静<sup>1</sup>, 蒋小波<sup>2,4</sup>, 娄孔昱<sup>1,3</sup>, 丁腾<sup>1,4</sup>, 王关德<sup>1</sup>, 沈丹阳<sup>1,4</sup>, 赵全忠<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800;

<sup>2</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料重点实验室, 上海 201800;

<sup>3</sup>上海大学物理学院, 上海 200444;

<sup>4</sup>中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 采用高温热熔融法制备了 CdTe 量子点掺杂的硅酸盐玻璃, 测试了其拉曼、吸收和发射光谱, 验证了量子点掺杂玻璃的量子尺寸效应。在飞秒激光(800 nm 和 960 nm)激发下, CdTe 量子点掺杂玻璃产生了上转换荧光, 证明了其为双光子吸收诱导发光, 发现双光子荧光对激发波长有一定的范围要求, 测得 CdTe 量子点掺杂玻璃的非线性吸收系数可达  $3.62 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 。

**关键词** 材料; 量子点; 硅酸盐玻璃; 上转换荧光; 双光子吸收

中图分类号 TN204

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.1003003

## Preparation and Nonlinear Optical Properties of CdTe Quantum Dot Doped Glass

Wang Hening<sup>1,4\*\*</sup>, Qian Jing<sup>1</sup>, Jiang Xiaobo<sup>2,4</sup>, Lou Kongyu<sup>1,3</sup>,  
Ding Teng<sup>1,4</sup>, Wang Guande<sup>1</sup>, Shen Danyang<sup>1,4</sup>, Zhao Quanzhong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>2</sup>Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

<sup>3</sup>Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

<sup>4</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** The silicate glass doped with CdTe quantum dots is prepared by the high temperature melt-quenching technique and the Raman, absorption and emission spectra are tested. The quantum size effect of quantum dot doped glass is verified. The up-conversion fluorescence of the CdTe quantum dot doped glass is excited by 800 nm and 960 nm femtosecond lasers, which is confirmed to be two-photon absorption induced luminescence and the two-photon fluorescence possesses a requirement for a certain range of wavelengths. The nonlinear absorption coefficient of the CdTe quantum dot doped glass is obtained up to  $3.62 \times 10^{-11} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$ .

**Key words** materials; quantum dot; silicate glass; up-conversion fluorescence; two-photon absorption

**OCIS codes** 190.4400; 300.2530

## 1 引言

随着光电信息产业的飞速发展,人们对具有光学功能和光学透明特性的材料的需求与日俱增,光学纳米复合材料的研究随之兴起。常用的光学纳米复合材料的制备方法是将具有某种特定光学功能的

纳米材料嵌入到光学透明的基质中,以此来维持纳米材料优异的稳定性与加工性能<sup>[1-5]</sup>。在众多基质中,玻璃因具有透明度较高、光学各向同性、机械强度较强以及原料价格低廉等优点,在光学领域中获得了广泛应用<sup>[6-7]</sup>。与此同时,量子点因具有显著的量子尺寸效应、量子限制效应、表面效应、非线性光学效

收稿日期: 2018-04-11; 修回日期: 2018-05-09; 录用日期: 2018-05-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB1102402), 自然科学基金项目(11374316、61675214)

\* E-mail: zqz@siom.ac.cn; \*\* E-mail: wanghening@siom.ac.cn

应等优良特性,成为了光学功能纳米材料的研究重点之一<sup>[8-10]</sup>。目前,对于量子点材料的研究主要集中于II-VI族(如CdSe、CdS)、II-V族(GaAs、InP)及IV-V族(如PbSe、PbS)等,掺杂量子点的玻璃在激光技术、集成化光子学器件等方面有着广泛的应用<sup>[11-15]</sup>。

尽管量子点掺杂玻璃的发展迅速,但是相关研究主要集中在线性光学方面,非线性光学方面的研究鲜有报道。玻璃具有高透明性,在传统的纳秒激光和皮秒激光作用下很难产生非线性吸收现象。飞秒激光具有较高的峰值功率密度,其产生的电场强度与原子内的库仑束缚场相当,与材料的非线性作用十分明显,更适合用于量子点材料的三阶非线性研究<sup>[16]</sup>。

本文基于高温熔融热处理技术,成功制备了CdTe量子点掺杂玻璃,并测试了其拉曼、吸收和发射光谱,研究了其吸收、荧光等线性光学性能;采用两种不同波长的飞秒激光诱导样品上转换发光,证实其均为双光子荧光。另外,通过开孔Z扫描实验测试了样品的非线性吸收系数 $\beta$ 。该研究为量子点掺杂玻璃在信息技术、激光技术和生物系统成像等领域的应用提供了参考。

## 2 材料制备及实验方法

通过高温热熔融法制备掺杂CdTe量子点的硅酸盐玻璃,玻璃的成分为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}$ 和 $\text{ZnTe}$ ,相应的摩尔分数依次为50%、35%、10%、5%、1%和1%。制备步骤如下:1)每种成分的材料各取0.5 mol置于玛瑙研钵中,研磨1 h;2)将研磨均匀的原料转移至刚玉坩埚,在1350 °C高温下熔融50 min;3)将熔体倒置在预先加热好的铜板上快速冷却成型;4)在350 °C下退火5 h以消除应力;5)打磨抛光后在480 °C下分别热处理2,8,16 h。未热处理的样品记为 $G_0$ ,热处理后的样品分别记为 $G_2$ 、 $G_8$ 和 $G_{16}$ 。

吸收光谱和光致发光光谱分别由日本JASCO公司的V-570型UV/VIS/NIR分光光度计和FP-6500型荧光光谱仪测定。拉曼光谱由英国Renishaw公司的INVIA型拉曼光谱仪测定。双光子荧光光路如图1(a)所示,抽运源选择美国Coherent公司的Chameleon Vision型激光器,飞秒激光通过20倍物镜聚焦到样品表面,上转换荧光通过日本HORIBA集团iHR530型光谱仪探测。激发波长分别为800 nm和960 nm的光束会聚至透镜焦点时,光斑直径分别为1  $\mu\text{m}$ 和1.2  $\mu\text{m}$ 。图1(b)所示为自主搭建的开孔Z扫描光路,引入参考光以消除入射光抖动,重复实验得到样品的非线性吸收系数 $\beta$ 。量子点的形貌和晶格条纹通过美国FEI公司Fecnai G2 F20 S-TWIN型场发射透射电子显微镜进行测量。

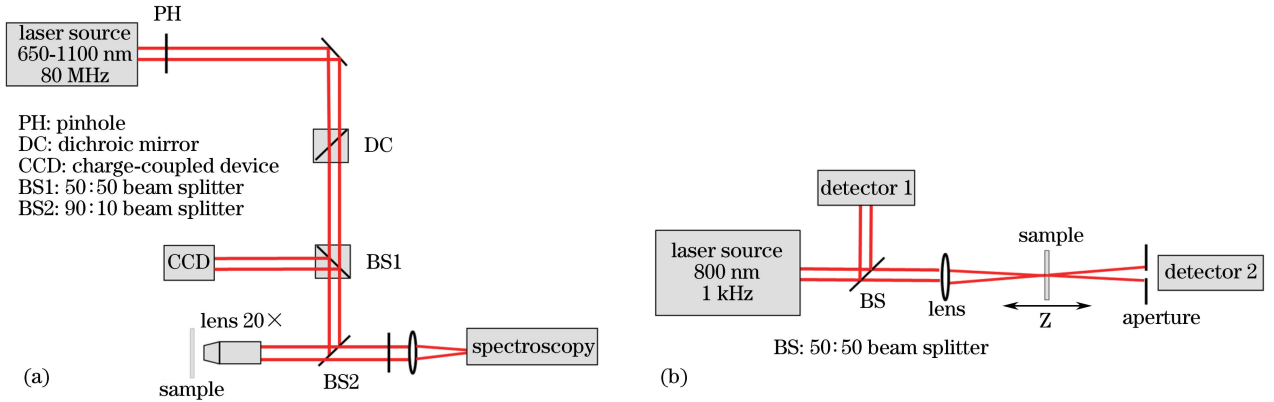


图1 光路图。(a)双光子荧光光路;(b)开孔Z扫描光路

Fig. 1 Optical paths. (a) Optical path for two-photon fluorescence; (b) optical path for open-aperture Z-scan

## 3 实验结果

### 3.1 CdTe量子点掺杂硅酸盐玻璃的线性光学性能及拉曼光谱表征

在热处理过程中,玻璃内部的 $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Te}^{2-}$ 离子不断复合并生成CdTe量子点,其形貌及晶格条纹可通过透射电镜(TEM)进行分析。热扩散效应

使CdTe不断凝聚,原有量子点不断长大,新量子点持续产生,导致玻璃内部的CdTe量子点存在不同尺寸,如图2(a)所示。通过放大TEM探测倍数,分析量子点的晶格结构,测出量子点的晶格条纹间距约为0.265 nm,如图2(b)所示。CdTe量子点的生长速度受玻璃基质的影响,不同组分的玻璃基质量子点尺寸分布情况不同。

样品的拉曼光谱如图 3(a)所示,在  $100 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$  范围内没有观测到  $G_0$  的明显拉曼峰,表明  $G_0$  中不存在量子点;而对  $G_2$ 、 $G_8$  和  $G_{16}$  进行拉曼探测,

分别在  $158, 162, 163 \text{ cm}^{-1}$  处观察到了 CdTe 量子点的纵向光学(LO)声子峰<sup>[17]</sup>。同时,随着热处理时间的增长,析出的量子点浓度增高,拉曼峰强度增加。

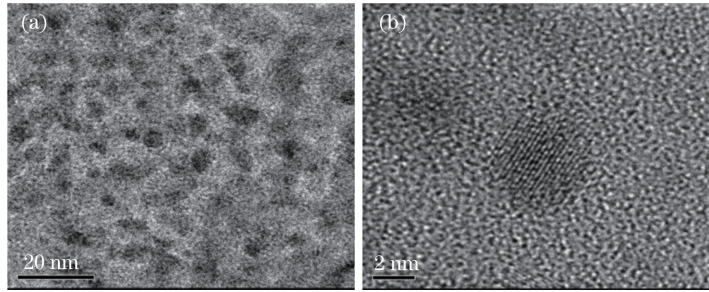


图 2 不同单位标尺下  $G_{16}$  的 TEM 图。(a) 20 nm; (b) 2 nm

Fig. 2 TEM images of  $G_{16}$  under different rulers. (a) 20 nm; (b) 2 nm

样品的可见及近红外波段的吸收光谱如图 3(b)所示。对于未热处理的玻璃,由于样品内部没有量子点,在可见及近红外波段都没有观察到明显的吸收峰。热处理后的玻璃内部产生了较多量子点,从而在可见光范围内出现了明显的量子点吸收峰。随着热处理时间的增长,量子点晶粒尺寸增大,能级带隙减小,相应的吸收峰红移,峰值所对应的波

长分别为 510, 528, 560 nm。同时,样品整体吸收强度随着量子点浓度的增高而增加。由于玻璃内部析出量子点,玻璃颜色开始发生变化。如图 3(b)插图所示,未热处理的玻璃颜色透明偏黄;经过热处理的玻璃呈现橘色、红色和黑色。

CdTe 量子点掺杂玻璃在 400 nm 单色光源照射下的线性荧光光谱如图 3(c)所示。未探测到  $G_0$

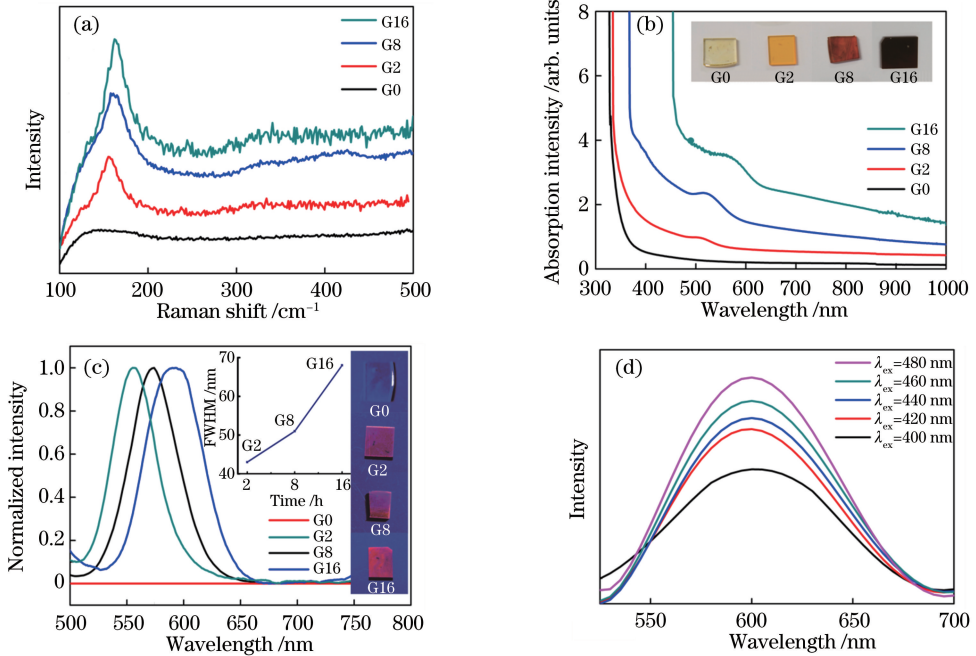


图 3 样品的光谱。(a)不同热处理时间下样品的拉曼光谱;(b)不同热处理时间下样品的吸收光谱(插图:样品实物图);(c)样品在激发波长为 400 nm 处的归一化荧光光谱(插图:400 nm 单色光源辐照下样品荧光发射现象及半峰全宽);(d)不同激发波长下样品  $G_{16}$  的荧光光谱

Fig. 3 Spectra of samples. (a) Raman spectra of samples under different heat treatment time; (b) absorption spectra of samples under different heat treatment time (inset: physical pictures of samples); (c) normalized fluorescence spectra of samples at 400 nm (inset: fluorescence emission phenomena of samples illuminated by 400 nm monochromatic light and full width at half maximum); (d) fluorescence spectra of sample  $G_{16}$  under different excitation wavelengths



的荧光发射,而  $G_2$ 、 $G_8$ 、 $G_{16}$  均发出明亮红色荧光,且其峰值随尺寸的增大而红移。对应于 CdTe 的量子尺寸效应,荧光发射仅由 CdTe 量子点的激子跃迁导致,而无其他发光中心作用。根据量子尺寸效应,当 CdTe 颗粒尺寸可与材料的激子玻尔半径相当或更小时,电子运动在三维空间内受到限制,电子动能增加,相应电子结构从体相连续的能带变成分立的能级;且随着晶粒尺寸的增大,带隙减小,激子跃迁发射的光子频率减小,荧光峰红移,峰值对应的波长分别为 556, 570, 602 nm。此外,荧光光谱的半峰全宽(FWHM)从 43 nm、51 nm 增长至 68 nm,这与量子点尺寸的分布情况一致。其原因在于随着热处理时间的增长,原有的量子点不断长大,新的量子点不断产生,量子点尺寸分布范围增大,使得荧光峰的半峰全宽增大。

以  $G_{16}$  为例探究 CdTe 量子点掺杂玻璃的激发特性。如图 3(d) 所示,激发波长由 400 nm 增加到 480 nm,荧光峰中心波长保持不变,即在一定激发波长范围内,单光子吸收诱导荧光在一定程度上与激发波长无关。这种量子点发射特性在量子点掺杂溶液中曾有过报道<sup>[18]</sup>,然而在玻璃基质中却鲜有提及。

### 3.2 CdTe 量子点硅酸盐玻璃的非线性光学性能

纯硅酸盐玻璃在飞秒激光作用下很难产生非线性吸收现象,而量子点掺杂的硅酸盐玻璃在飞秒激光作用下可产生上转换荧光。样品  $G_8$ 、 $G_{16}$  在 800 nm 飞秒激光激发下的归一化上转换荧光光谱与 400 nm 单色光源抽运下的线性荧光光谱一致,如图 4(a)、(b) 所示。而  $G_2$  上转换发光特别微弱,光谱仪无法探测其上转换荧光光谱。调节 800 nm 飞秒激光的功率,其由 60 mW 增大至 90 mW,记录不同功率下  $G_{16}$  的荧光发射光谱。如图 4(c) 所示,分别对荧光强度  $I$  和抽运功率  $P$  取对数,并线性拟合,斜率为 1.87(约为 2),满足双光子荧光的荧光强度与入射光功率的指数关系  $I = P^{2[19]}$ ,证实 800 nm 激光诱导上转换荧光为双光子荧光。同理,  $G_{16}$  在 960 nm 飞秒激光激发下的上转换荧光如图 4(d) 所示,对应的线性斜率为 1.74(约为 2),证明  $G_{16}$  在 960 nm 激光激发下亦能产生双光子荧光,且其在不同激发波长(800 nm 和 960 nm)下的荧光峰的中心波长保持不变。当激发波长增大到 1000 nm 或 1050 nm 时,在  $G_{16}$  中也不能探测到上转换荧光。这是由于激发波长越长,上转换发光所需的功率密度越高,实验中的激光器在长波长处产生的功率密度未能达到所需功率密度阈值。对于样品  $G_8$ ,在

800 nm 激光激发下可探测到双光子荧光发射,但在 960 nm 激光下却无法探测。这是因为与  $G_{16}$  样品相比,  $G_8$  的量子点浓度偏低,960 nm 激光激发所需功率密度比 800 nm 激光激发所需功率密度大,同等激发条件下上转换荧光强度减弱,因此光谱仪无法探测。综上所述,双光子荧光发射受量子点掺杂浓度以及激发波长的影响。

上述荧光现象可由 CdTe 量子点的载流子弛豫过程解释。如图 5(a) 所示,在高能量的入射光激发下,量子点中的电子通过单光子吸收(路径 1)或双光子吸收(路径 2)过程吸收能量,被激发至导带中的高能态;随后处于高激发态的电子将能量以热能形式耗散并弛豫到最低的导带能级 $^1S_0$ (路径 3)上,通过自发辐射的形式跃迁到价带最高能级 $^1S_{3/2}$ ,与空穴重新结合并发出荧光,这是 CdTe 量子点的本征发光(路径 4)。当双光子荧光的激发波长太长时,电子同时吸收两个光子到达导带的概率极低,需要更高的功率密度才能产生双光子荧光。

量子点由于其尺寸都小于或近似于体材料的激子玻尔半径,因而具有明显的量子尺寸效应和限域效应,这将极大地增强玻璃基质的三阶非线性效应。通过开孔 Z 扫描测试样品的非线性吸收系数  $\beta$ 。玻璃的归一化透过率<sup>[20-21]</sup>为

$$T_{op}(z) = \sum_{m=0}^{\alpha} \frac{(-q_0)^m}{(1+z^2/z_0^2)^m (m+1)^{3/2}}, \quad (1)$$

式中  $T_{op}(z)$  为玻璃样品的归一化透过率;  $\alpha$  为级数展开的总项数;  $m$  为每一个级数的展开项;  $z$  为样品移动的距离;  $z_0$  为高斯分布的入射光的瑞利长度;  $q_0 = \beta I_0 L_{eff}$ , 其中样品有效长度  $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ , 样品厚度  $L = 0.5$  mm,  $I_0$  为焦点处入射光强度。

如图 5(b) 所示,未经热处理的玻璃  $G_0$  内部没有析出量子点,在激光聚焦下没有非线性效应产生, Z 扫描曲线的归一化透过率基本没有变化。而热处理后的玻璃的透过率曲线表现出波谷特征,波形变化是由量子点析出引起的,而波谷体现了玻璃经激光聚焦后存在反饱和吸收或非线性吸收。上述上转换荧光的研究表明,样品透过率波谷的产生原因是样品存在非线性双光子吸收。随着热处理时间的增长,量子点尺寸增大,浓度增高,量子点表面附近的光场增强,导致  $G_2$ 、 $G_8$ 、 $G_{16}$  的非线性吸收系数  $\beta$  逐渐变大,分别为  $9.42 \times 10^{-12}$ ,  $1.97 \times 10^{-11}$ ,  $3.62 \times 10^{-11}$  m/W。

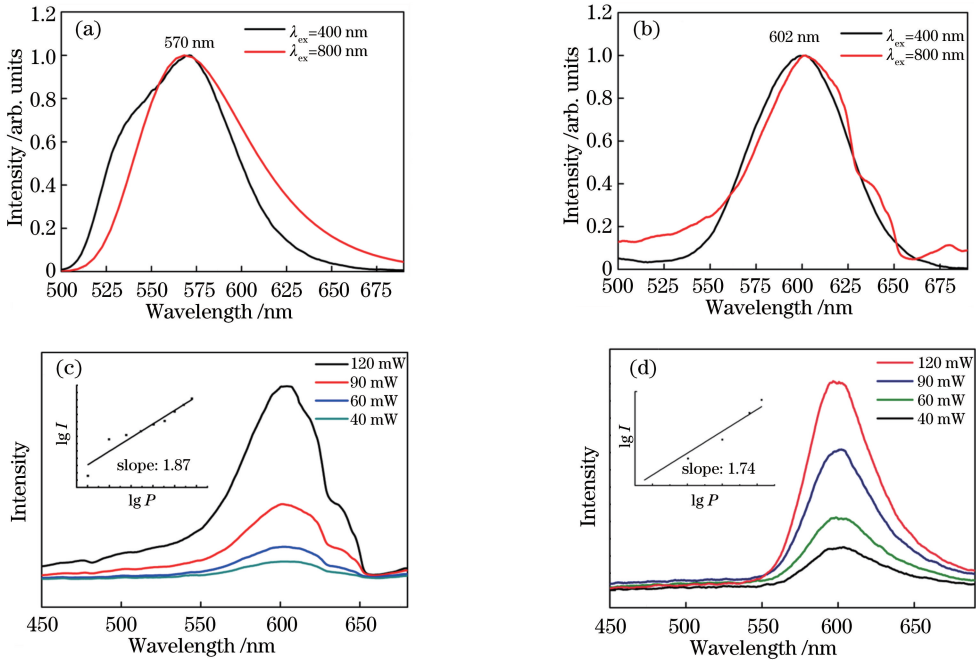


图 4  $G_8$ 、 $G_{16}$  样品在不同条件下的荧光光谱。(a)  $G_8$  和 (b)  $G_{16}$  在 400 nm 单色光源抽运和 800 nm 飞秒激光激发下的归一化荧光光谱;  $G_{16}$  在不同功率 (c) 800 nm 和 (d) 960 nm 激光激发下的上转换荧光光谱 (插图: 荧光强度  $I$  和抽运功率  $P$  的双对数线性拟合)

Fig. 4 Fluorescence spectra of samples  $G_8$  and  $G_{16}$  under different situations. Normalized fluorescence spectra of (a)  $G_8$  and (b)  $G_{16}$  pumped by 400 nm monochromatic light and excited by 800 nm femtosecond laser; (c) up-conversion fluorescence spectra of  $G_{16}$  excited by (c) 800 nm and (d) 960 nm lasers with different powers (inset: double log linear fitting of fluorescence intensity  $I$  and pump power  $P$ )

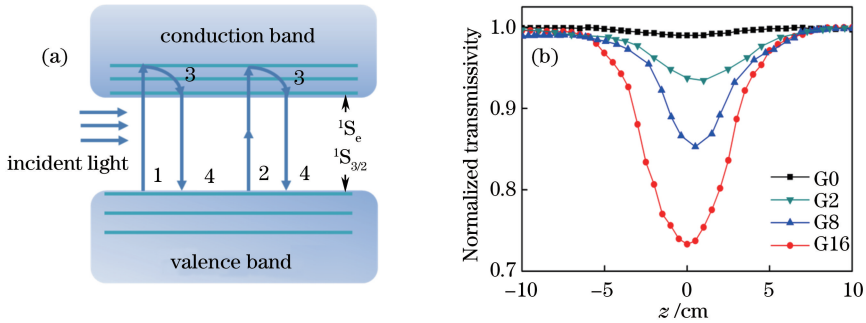


图 5 CdTe 量子点掺杂玻璃的非线性吸收机理及其表征。(a) 载流子弛豫过程示意图; (b) 开孔 Z 扫描数据及拟合结果

Fig. 5 Mechanism of nonlinear absorption of CdTe quantum dots doped glass. (a) Schematic of carrier relaxation processes; (b) open-aperture Z-scan data and fitting results

## 4 结 论

通过高温热熔融法成功制备了 CdTe 量子点掺杂的硅酸盐玻璃, 发现热处理时间越长, CdTe 量子点浓度越高, 量子点平均尺寸越大。对样品进行了光谱分析, 发现拉曼峰值对应 CdTe 量子点的纵向光学声子峰; 吸收峰及荧光峰随着量子点尺寸的增大而发生红移。表明量子点尺寸对带隙宽度存在一定的调节作用, 即量子尺寸效应。量

子点掺杂玻璃具有非线性吸收效应, 通过开孔 Z 扫描技术测量了样品的非线性吸收系数  $\beta$ , 在常温条件下, 非线性吸收系数最高可达  $3.62 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 。采用两种不同波长的飞秒激光诱导样品上转换发光, 证实其均为双光子荧光, 且荧光峰中心波长与激发波长无关。样品在不同激发波长下的双光子荧光现象主要受量子点掺杂浓度、激光激发功率密度阈值等因素影响, 具体机理还需要进一步研究。

## 参 考 文 献

- [1] Beecroft L L, Ober C K. Nanocomposite materials for optical applications[J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(6): 1302-1317.
- [2] Epifani M, Leo G, Lomascolo M, *et al.* Sol-gel synthesis of hybrid organic-inorganic monoliths doped with colloidal CdSe/ZnS core-shell nanocrystals[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, 26(1/2/3): 441-446.
- [3] Nastasi M, Mayer J W. Ion implantation and synthesis of materials[M]. Berlin: Springer, 2006.
- [4] Hayakawa T, Selvan S T, Nogami M. Influence of adsorbed CdS nanoparticles on  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  emissions in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped silica gel[J]. *Journal of Luminescence*, 2000, 87/88/89: 532-534.
- [5] Qiu J R, Jiang X W, Zhu C S, *et al.* Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 43(17): 2230-2234.
- [6] Cheng C, Jiang H L, Ma D W. PbSe quantum dot-doped sodium-aluminum-borosilicate glass fabricated by a melting method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(2): 0216005.  
程成, 江慧绿, 马德伟. 熔融法制备 PbSe 量子点钠硼铝硅酸盐玻璃[J]. *光学学报*, 2011, 31(2): 0216005.
- [7] Fukumi K, Chayahara A, Kadono K, *et al.*  $\text{Au}^{+}$ -ion-implanted silica glass with non-linear optical property[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1991, 30(4B): L742-L744.
- [8] Gaponenko S V, Woggon U, Saleh M, *et al.* Nonlinear-optical properties of semiconductor quantum dots and their correlation with the precipitation stage[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1993, 10(10): 1947-1954.
- [9] Borrelli N F, Hall D W, Holland H J, *et al.* Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass[J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 61(12): 5399-5409.
- [10] He Z C, Li F. Optical properties of third-order nonlinearities of CdSeS quantum dots/polystyrene composite film[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(10): 1007001.  
何志聪, 李芳. CdSeS 量子点/聚苯乙烯薄膜的三阶非线性光学特性[J]. *中国激光*, 2013, 40(10): 1007001.
- [11] Tanaka A, Onari S, Arai T. Raman scattering from CdSe microcrystals embedded in a germanate glass matrix[J]. *Physical Review B*, 1992, 45(12): 6587-6592.
- [12] Guerreiro P T, Ten S, Borrelli N F, *et al.* PbS quantum-dot doped glasses as saturable absorbers for mode locking of a Cr: forsterite laser[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(12): 1595-1597.
- [13] Lipovskii A, Kolobkova E, Petrikov V, *et al.* Synthesis and characterization of PbSe quantum dots in phosphate glass[J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(23): 3406-3408.
- [14] Nogami M, Nagaska K, Kato E. Preparation of small-particle-size, semiconductor CdS-doped silica glasses by the sol-gel process[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(7): 2097-2099.
- [15] Cheng C, Li J J. Experimental measurement and determination of photoluminescence lifetime of PbS quantum dots[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(1): 0130001.  
程成, 李婕婕. PbS 量子点光致荧光寿命的实验测量与确定[J]. *光学学报*, 2017, 37(1): 0130001.
- [16] Chou K L, Won N, Kwag J, *et al.* Femto-second laser beam with a low power density achieved a two-photon photodynamic cancer therapy with quantum dots[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(36): 4584-4592.
- [17] Ochoa O R, Witkowski E J, Colajacomo C, *et al.* Raman characterization of CdTe nanocrystallites embedded in a glass matrix[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16(8): 613-616.
- [18] Bruchez M, Jr, Moronne M, Gin P, *et al.* Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels[J]. *Science*, 1998, 281(5385): 2013-2016.
- [19] Chin R P, Shen Y R, Petrova-Koch V. Photoluminescence from porous silicon by infrared multiphoton excitation[J]. *Science*, 1995, 270(5237): 776-778.
- [20] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26(4): 760-769.
- [21] Yin M, Li H P, Tang S H, *et al.* Determination of nonlinear absorption and refraction by single Z-scan method[J]. *Applied Physics B*, 2000, 70(4): 587-591.