

石墨烯量子盘带内跃迁双光子吸收理论研究

李志松, 冯小波

云南师范大学物理与电子信息学院, 云南 昆明 650500

摘要 通过求解无限质量边界条件下石墨烯量子盘(GQDs)电子狄拉克方程,获得了电子能带结构,在此基础上理论研究了石墨烯量子盘的双光子吸收(TPA)性质,得到了任意尺寸分布函数下导带内电子跃迁引起的双光子吸收系数的解析表达式,及双光子跃迁选择定则。研究表明,双光子吸收系数的峰值比传统的半导体量子点的大8个数量级左右,石墨烯量子盘的能谱和双光子吸收谱可以通过石墨烯量子点的尺寸、尺寸分布函数和电子的弛豫能来调控。

关键词 非线性光学; 双光子吸收系数; 无限质量近似; 石墨烯量子点

中图分类号 O437 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.031901

Theoretical Study on Two-Photon Absorption Associated with Intraband Transitions in Graphene Quantum Disks

Li Zhisong, Feng Xiaobo

*School of Physics and Electronic Information Technology, Yunnan Normal University,
Kunming, Yunnan 650500, China*

Abstract The structure of electronic energy levels is obtained by solving electronic Dirac equation of graphene quantum disks (GQDs) under the infinite-mass boundary conditions. On this basis, the properties of two-photon absorption (TPA) of GQDs are studied theoretically, and the analytical expression of TPA coefficient associated with electron transitions in the conduction band under an arbitrary size-distribution as well as the two-photon transition selection rule are obtained. The research results show that the peak value of TPA coefficient is about 8 orders of magnitude greater than that of conventional semiconductor quantum dots. The energy spectra and TPA spectra can be adjusted and controlled by the GQDs size, size-distribution function and electron relaxation energy.

Key words nonlinear optics; two-photon absorption coefficient; infinite-mass approximation; graphene quantum dot

OCIS codes 190.0190; 190.4180; 160.4236

1 引言

独特的单原子层厚的碳原子二维蜂窝晶体结构使石墨烯具有电子迁移率高、热稳定性好以及导电性强等优越的物理和化学性质^[1-3]。然而,石墨烯的零带隙电子结构限制了其在电子和光电子方面的应用^[4]。随着现代材料加工工艺的进步,研究者通过多种手段在单层石墨烯材料上获得了石墨烯量子点^[5]。由于量子限制效应,石墨烯量子点的电子结构中出现了能隙,且其宽度可以通过量子点尺寸调节^[6-7]。传统的半导体量子点材料已广泛用于光学开关、生物传感器以及生物光学成像等领域^[8-10]。石墨烯量子点除了具有量子限制效应带来的高光学非线性外,还具有传统的半导体量子点无可比拟的优势,如毒性低、光漂白弱、化学稳

收稿日期: 2016-11-07; **收到修改稿日期:** 2016-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(11304275,11064017)

作者简介: 李志松(1991—),男,硕士研究生,主要从事石墨烯非线性光学性质方面的研究。

E-mail: 1515085456@qq.com

导师简介: 冯小波(1980—),女,博士,副教授,主要从事低维半导体材料非线性光学性质方面的研究。

E-mail: fengxiaobo1220@gmail.com(通信联系人)

定性强等。石墨烯量子点材料在光激发、生物分子探测和细胞生物成像应用方面有着巨大的潜力^[11-13]。在这些应用中,双光子吸收具有激发波长长、穿透深度深以及空间分辨率高等优势而被广泛采用^[14-15]。

对于传统的半导体量子点材料,其双光子吸收理论已经建立,并被大量实验证实^[16-20]。单层和双层石墨烯材料的双光子吸收理论也已经建立且获得实验验证^[21]。但上述理论不能直接运用于石墨烯量子点中,因为石墨烯量子点中电子三维受限。近年来,研究者们采用紧束缚模型在不同边界条件下(锯齿型、扶手型)获得了各种形状(圆盘形、六边形、三角形等)石墨烯量子点的电子结构^[22-24]。目前对于石墨烯量子点光学性质的研究主要集中在线性光学方面,如 Peng 等^[24]实验测定了几个不同尺寸石墨烯量子点从紫外到可见光的线性吸收光谱和光致发光光谱。Choudhary 等^[25]测量了石墨烯量子点光致发光光谱和红外光谱,进一步证实了石墨烯量子点的结构。Grujic 等^[26-27]分别在无限质量近似和锯齿型边界条件下,获得了垂直磁场中石墨烯量子点(GQDs)的带间跃迁线性吸收谱。本课题组前期理论研究发现,对于圆盘形石墨烯量子点,导带和价带内电子能级的均匀分布性,使其带内跃迁共振很容易发生,从而导致带内跃迁的双光子吸收比带间跃迁的双光子吸收强^[28]。因此,本文只研究导带内的双光子吸收。

2 理论模型和计算

选取一个单层圆盘形石墨烯量子点,其半径为 R 。无外场时,电子哈密顿量可以写成

$$H = v_F \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \tau V(r) \sigma_z, \quad (1)$$

式中 v_F 为费米速度, \mathbf{p} 为电子的动量算符, r 为极坐标系 (r, θ) 下电子的径向坐标分量, σ_z 为泡利矩阵 z 分量, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ 是泡利矩阵; 参数 τ 取两个值 ± 1 , 分别对应两个狄拉克点 K 和 K' ; $V(r)$ 为势函数。在柱坐标系下,电子哈密顿量满足狄拉克方程 $H\Psi(r, \theta) = E\Psi(r, \theta)$, 其中 Ψ 为电子波函数, E 为电子本征能量。假设势函数 $V(r)$ 在量子盘内的值为零, 在量子盘半径 R 外趋近于无穷大, 即当 $r < R$ 时, $V(r) = 0$; 当 $r \geq R$ 时, $V(r) \rightarrow \infty$, 此为无限质量边界条件。在此条件下, 波函数两个分量在边界处满足 $\Psi_2(R, \theta)/\Psi_1(R, \theta) = i\tau \exp(i\theta)$ 。这种边界条件下的处理方式, 形式简明, 多用于圆盘形和环形石墨烯量子点的研究^[23, 29-30]。总角动量算符 J_z 与哈密顿量 H 对易, 即 $[H, J_z] = 0$, 因此可以把系统的波函数设为

$$\Psi(r, \theta) = \exp(im\theta) \begin{bmatrix} \chi_1(r) \\ \chi_2(r) \exp(i\theta) \end{bmatrix}, \quad (2)$$

式中 m 为角动量量子数, 且 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。把波函数代入本征方程可以得到 K 点处波函数径向分量 $\chi_1(r)$ 的贝塞尔方程:

$$r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \chi_1(r) + r \frac{\partial}{\partial r} \chi_1(r) + (\epsilon^2 r^2 - m^2) \chi_1(r) = 0, \quad (3)$$

其解为贝塞尔函数 $J_m(\epsilon r)$ 的线性叠加, 即

$$\chi_1(r) = D_m J_m(\epsilon r), \quad (4)$$

式中变量 ϵ 与载流子本征能量 E 有关, $\epsilon = E/(\hbar v_F) = x_m^n/R$, x_m^n 为 m 阶贝塞尔函数 J_m 的第 n 个零点。波函数径向分量 $\chi_2(r)$ 也有贝塞尔方程, 其解为

$$\chi_2(r) = iD_m J_{m+1}(\epsilon r), \quad (5)$$

式中 D_m 是归一化常数, 且

$$D_m = 1/\sqrt{\pi R^2 \{ [J_{m+1}(x_m^n)]^2 + [J_{m+2}(x_m^n)]^2 \}} = 1/(\sqrt{\pi R^2} C_m). \quad (6)$$

为了方便, 用符号 $E_{\tau, m, n}^{e(h)}$ 表示 $K(K')$ 点附近角动量量子数为 m 、主量子数为 n 的电子(用 e 表示)或者空穴(用 h 表示)的本征能量。由无限质量边界条件可知, $\tau J_m(\epsilon R) = J_{m+1}(\epsilon R)$, 结合贝塞尔函数的性质 $J_m(x) = (-1)^m J_{-m}(x)$ 和 $J_m(x) = (-1)^m J_m(-x)$, 可以得到以下几个性质:

- 1) 同一点(K 或者 K' 点)电子和空穴的能级呈现不同的对称性。电子能级以 $m = 0$ 为中心左右对称, 空穴能级以 $m = -1$ 为对称中心。对称关系式可以写成 $E_{\pm 1, m, n}^e = -E_{\pm 1, -(m+1), n}^h$;
- 2) 不同点(K 和 K')间电子或者空穴能级的关系式为 $E_{+1, m, n}^{e,h} = E_{-1, -(m+1), n}^{e,h}$;
- 3) 不同点(K 和 K')电子和空穴之间能级的关系式为 $E_{\pm 1, m, n}^e = -E_{\mp 1, -(m+1), n}^h$ 。

双光子吸收是一个载流子吸收两个光子后从初态经过一个中间态跃迁到末态的过程。在二阶微扰理论下,当入射光子能量为 $\hbar\omega$ 时,用电子-光子相互作用表示双光子跃迁速率 $W^{(2)}$:

$$\begin{cases} W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{f,i}|^2 \delta(E_f - E_i - 2\hbar\omega) \\ M_{f,i} = \sum_v \frac{H_{f,v}^{\text{int}} H_{v,i}^{\text{int}}}{E_v - E_i - \hbar\omega - i\hbar\gamma} \end{cases}, \quad (7)$$

式中 E_i, E_f, E_v 分别表示电子初态、末态和中间态的能量; $H_{f,v}^{\text{int}}$ 和 $H_{v,i}^{\text{int}}$ 分别表示从中间态跃迁到末态和从初始态跃迁到中间态的跃迁矩阵元,且 $H^{\text{int}} = (ev_F/c)\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ 为电子和光子相互作用量,其中 e 为电子电量, c 为真空中光速,光场矢势 $\mathbf{A} = A\mathbf{e}$, \mathbf{e} 为单位矢量; γ 是电子弛豫率。由上面导出的电子能态,在 K 点电子从初态 (m_0, n_0) 到中间态 (m_1, n_1) 的单光子带内跃迁矩阵元为

$$H_{v,i}^{\text{int}} = \langle m_1, n_1 | (ev_F/c)\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\sigma} | m_0, n_0 \rangle = iC_{m_0} C_{m_1} (eAv_F/c) \{ e_- [J_{m_1+1}(x_{m_1}^n)]^2 \delta_{m_1, m_0+1} \delta_{n_1, n_0} - e_+ [J_{m_0+1}(x_{m_0}^n)]^2 \delta_{m_1, m_0-1} \delta_{n_1, n_0} \}, \quad (8)$$

式中 $\mathbf{e}_{\pm} = e_x \pm e_y$ 。很显然单光子带内跃迁矩阵元与量子点尺寸 R 无关。相似地,也可以得到电子从中间态到末态的跃迁矩阵元。由(8)式容易得到双光子跃迁选择定则,即初态、末态以及中间态的量子数必须满足 $m_1 - m_0 = \pm 1, m_2 - m_1 = \pm 1, \Delta n = 0$ 。将(8)式带入(7)式,得双光子跃迁速率:

$$W^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{m_0, m_1, m_2, n} 2 (eAv_F/c)^4 F(R), \quad (9)$$

式中 $F(R) = B^2 \cdot T(R) \delta(E_{m_2, n}^e - E_{m_0, n}^e - 2\hbar\omega)$, $B = C_{m_0} C_{m_1} C_{m_2} \cdot \{ [J_{m_1+1}(x_{m_1}^n)]^2 [J_{m_2+1}(x_{m_2}^n)]^2 \delta_{m_2, m_1+1} \delta_{m_1, m_0+1} + [J_{m_1+1}(x_{m_1}^n)]^2 [J_{m_0+1}(x_{m_0}^n)]^2 \delta_{m_2, m_1-1} \delta_{m_1, m_0-1} \}$, $T(R) = \left| \frac{1}{E_{m_1, n}^e - E_{m_0, n}^e - \hbar\omega - i\hbar\gamma} \right|^2$ 。

由此可见,双光子跃迁速率通过 $T(R)$ 函数与量子点尺寸相关。在目前材料加工技术水平下,很难生产出尺寸统一的石墨烯量子点。通常用一个尺寸分布函数 $f(R)$ 来描述大量石墨烯量子点的尺寸。考虑到尺寸分布,大量石墨烯量子点的平均双光子吸收系数 β 可以用平均双光子跃迁速率 $\bar{W}^{(2)}$ 表示成

$$\beta = 4\hbar\omega \frac{N}{I^2} \int \bar{W}^{(2)} f(R) dR, \quad (10)$$

式中 N 是单位体积内石墨烯量子点数; I 是入射光强度, $I = \epsilon_{\omega}^{1/2} \omega^2 A^2 (2\pi c)^{-1}$, ϵ_{ω} 是材料的光频介电常数。对于一个任意尺寸分布函数 $f(R)$,在国际单位制中双光子吸收系数可表达为

$$\beta = \frac{2\pi N}{\epsilon_{\omega} \omega^4 \epsilon_0^2 c^2 \hbar} (ev_F)^4 \sum_{m_0, m_1, m_2, n} B^2 \Re T(\Re) f(\Re). \quad (11)$$

这里引入了跃迁半径 $\Re = (x_{m_2}^n - x_{m_0}^n) v_F / (2\omega)$ 。

3 计算结果与分析

根据上述导出的解析表达式,计算圆盘形石墨烯量子点的双光子吸收光谱,取材料参数为: $v_F = 10^6$ m/s, $N = 3 \times 10^{24}$ m⁻³, $\hbar\gamma = 1$ meV, $\epsilon_{\omega} = 3$ 。

图1给出了半径分别为 1.5, 2, 2.5 nm 的三种石墨烯量子盘不同角动量量子数的电子能级。由图可知,石墨烯量子盘的导带和价带之间出现了带隙,且带隙随着量子点尺寸的增大而减小;能级间的间隔也随着量子点尺寸增大而减小,态密度增大;同一尺寸量子点不同量子数的电子能级间隔差别不大,这有别于传统的半导体量子点,传统半导体量子点中,能级间隔随着量子数的增大而增加^[31],这正是量子尺寸效应带来的结果。

为了进一步说明石墨烯量子点尺寸对电子能级的影响,图2给出了量子数分别为 0, ± 1 时电子能级随量子点尺寸的变化关系。由图可见,电子能级随着量子点尺寸的增加而降低,尤其是石墨烯量子点半径小于 2 nm 时,电子的能级随着半径的增加下降显著。如果半径趋近于无穷大,电子和空穴的基态能量趋近于 0,带隙消失,这正是单层石墨烯的情况。

采用前面推导的双光子吸收系数表达式,得到不同尺寸下石墨烯量子盘导带内跃迁引起的双光子吸收(TPA)谱,如图3所示。在计算中,尺寸分布函数采用最常用的高斯函数^[32]

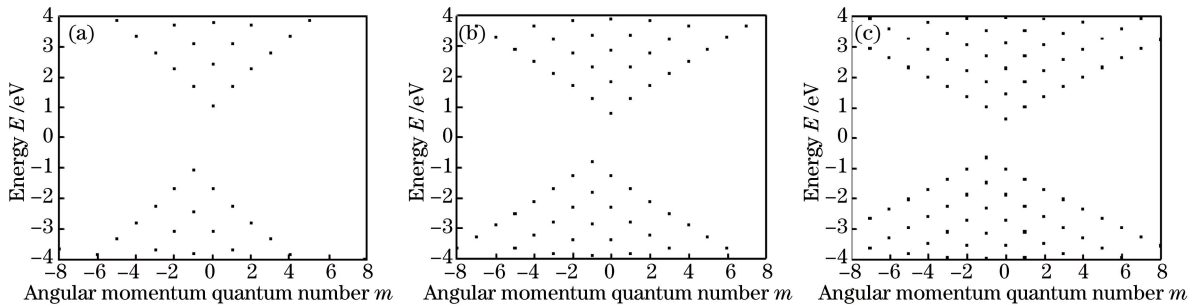


图 1 不同半径石墨烯量子盘 K 点附近的电子能谱。(a) $R=1.5$ nm; (b) $R=2$ nm; (c) $R=2.5$ nm

Fig. 1 Electron spectra of GQDs with different radii near dot K . (a) $R=1.5$ nm;

(b) $R=2$ nm; (c) $R=2.5$ nm

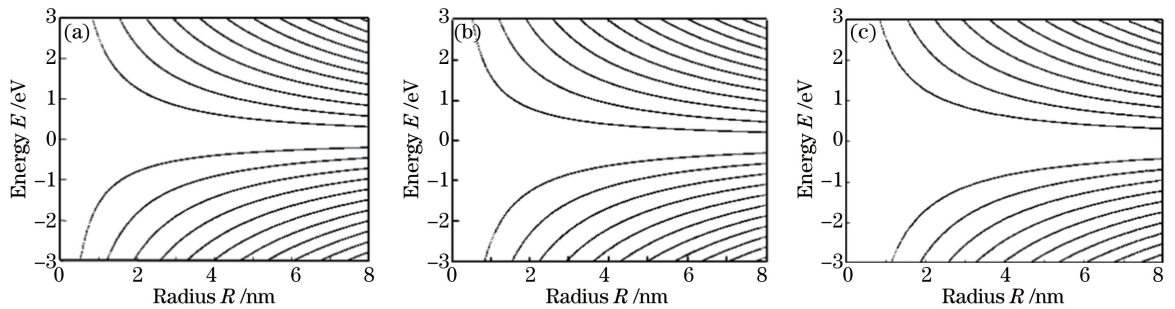


图 2 不同角动量量子数下石墨烯量子盘电子能量随半径的变化关系。(a) $m=-1$; (b) $m=0$; (c) $m=1$

Fig. 2 Electron energy versus radius of GQD with different angular momentum quantum numbers.

(a) $m=-1$; (b) $m=0$; (c) $m=1$

$F(R) = \Delta R^{-1} \sqrt{\ln 2/\pi} \exp\{-\ln 2 [(R - R_0)/\Delta R]^2\}$, 其中, R_0 为平均半径, 尺寸均差 $\Delta R = sR_0$, s 为尺寸分布宽度。图 3 中, 取 $s=20\%$ 、 $-10 \leq m \leq 10$ 和 $1 \leq n \leq 10$ 且满足跃迁选择定则的所有双光子跃迁。由图 3 可知, 当石墨烯量子点半径为 2 nm 时, 双光子吸收谱峰值大约为 8×10^5 cm/MW, 比双层石墨烯双光子吸收系数峰值大 1~2 个数量级^[33], 比传统半导体量子点的大 8 个数量级^[31], 比单层或少层二硫化钨和二硫化钨等二维过渡金属硫化物的大 5 个数量级^[34-35]。石墨烯量子点能级间隔差别甚微(图 1), 导致大量双光子共振跃迁, 从而产生高的双光子吸收峰。而在传统的半导体量子点中, 能级间隔随着量子数的增加而增大, 双光子吸收共振很难发生。从图 3 可以发现, 随着石墨烯量子点半径的增大, 双光子吸收谱红移, 且峰值增大。这是由于量子尺寸效应, 即 R 越大, 能级间隔就越小, 态密度就越大, 因此更多的跃迁可以发生。

为了研究双光子跃迁对总体双光子吸收系数的贡献, 对导带内最低跃迁引起的双光子吸收进行讨论。导带内满足双光子吸收跃迁选择规则的最低跃迁是 $(0, 1) \rightarrow (2, 1)$ 或者 $(0, 1) \rightarrow (-2, 1)$ 。图 4 展示了该跃迁能 E 以及引起的相应双光子吸收系数 β 随量子点尺寸的变化关系。可以观察到, 随着量子点尺寸的增大,

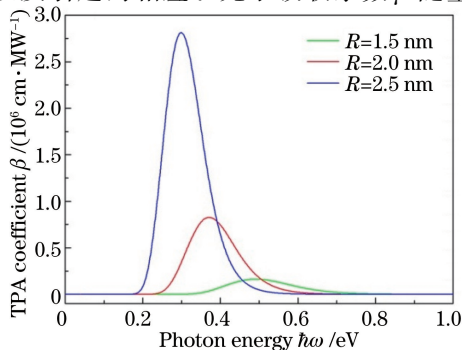


图 3 不同半径石墨烯量子盘双光子吸收谱

Fig. 3 TPA spectra of GQDs

with different radii

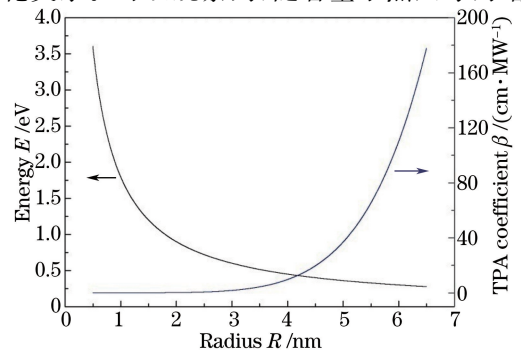


图 4 最低跃迁能与双光子吸收系数随量子点半径的变化

Fig. 4 The lowest transition energy and TPA

coefficient versus radius of quantum dot

最低跃迁能降低,且量子点尺寸越小,跃迁能降低得越快;相反,随着量子点半径的增大,最低跃迁引起的双光子吸收系数增大。对于半径为 2 nm 的石墨烯量子点而言,最低跃迁引起的双光子吸收系数约占整个吸收系数峰值的 $10^{-7}\%$ 。

由于目前的材料加工工艺还不能生产出完全统一尺寸的石墨烯量子点,为了研究量子点的尺寸分布对双光子吸收的影响,给出了平均半径为 2 nm、分布宽度 s 分别为 5%,10%,20% 的石墨烯量子点的双光子吸收谱,如图 5 所示。可以发现,量子点尺寸分布宽度越宽,即 s 越大,双光子吸收系数就越小,共振峰出现红移。因此,在光电器件的制作过程中,为了获得更强的双光子吸收信号,要尽可能选择尺寸统一的量子点材料。

与石墨烯量子盘双光子吸收有关的另一个参数是电子弛豫能 $\hbar\gamma$ 。图 6 给出了不同弛豫能下的双光子吸收谱,可以发现,电子的弛豫能越低,双光子吸收谱的峰值就越高,但是吸收峰并没有移动。由(9)式可知,双光子吸收系数的大小由因子 $T(R)$ 决定,而吸收峰的位置由 δ 函数决定。当双光子共振吸收发生时,满足 $E_{m_1,n}^e - E_{m_0,n}^e = \hbar\omega$ 和 $E_{m_2,n}^e - E_{m_0,n}^e = 2\hbar\omega$, δ 函数即双光子吸收峰的位置与电子弛豫能无关,此时, $T(R) = (\hbar\gamma)^{-2}$, 双光子吸收系数的峰值与电子弛豫能成反比。

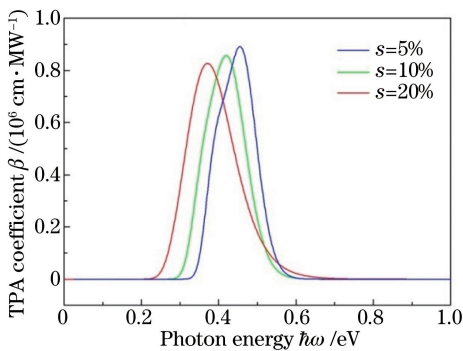


图 5 当 $R_0 = 2$ nm 时,

不同分布宽度下石墨烯量子盘的双光子吸收谱
Fig. 5 TPA spectra of GQDs with different distribution widths when $R_0 = 2$ nm

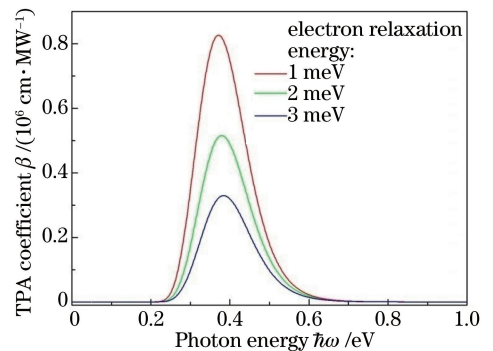


图 6 当 $R_0 = 2$ nm 时,

不同电子弛豫能下石墨烯量子盘的双光子吸收谱
Fig. 6 TPA spectra of GQDs with different electron relaxation energies when $R_0 = 2$ nm

4 结 论

在无限质量边界条件下,通过求解电子狄拉克方程的解析解,获得了石墨烯量子盘的能谱,发现电子的能带和空穴的能带之间出现了带隙,且电子与空穴的能级有不同程度的对称性。在此基础上,推导出了任意尺寸分布下导带内跃迁双光子吸收系数的解析表达式。从计算结果发现,圆盘形石墨烯量子点中导带内跃迁双光子吸收系数比传统半导体量子点中的大了 8 个数量级。量子点半径越大,双光子吸收系数就越大,且吸收峰存在红移现象。满足跃迁选择定则的最低能态的跃迁对总的双光子吸收系数的贡献非常小。双光子吸收峰值的大小及位置可以通过量子点的尺寸以及尺寸分布函数来调节,而电子弛豫能则只能调节吸收峰的大小,不能改变吸收峰的位置。上述理论研究结果一方面为石墨烯量子点应用于光电器件的制作提供了理论指导,另一方面丰富了狄拉克费米子双光子吸收理论。扶手型和锯齿型边界下的石墨烯量子点的双光子吸收理论是下一步的研究方向。

参 考 文 献

- [1] Zhu Y, Murali S, Cai W, *et al.* Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [2] Geim A K. Graphene: Status and prospects[J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [3] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nat Mater*, 2007, 6(3): 183-191.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004,

306(5696): 666-669.

- [5] Lin Zhe, Ye Xiaohui, Han Jinpeng, *et al.* Patterning of graphene by femtosecond laser cutting[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(7): 0703002.
林喆, 叶晓慧, 韩金鹏, 等. 基于飞秒激光切割的石墨烯图案化研究[J]. 中国激光, 2015, 42(7): 0703002.
- [6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.
- [7] Hiura H. Tailoring graphite layers by scanning tunneling microscopy[J]. Appl Surf Sci, 2004, 222(1-4): 374-381.
- [8] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, *et al.* Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics[J]. Science, 2005, 307(5709): 538-544.
- [9] Petta J R, Johnson A C, Taylor J M, *et al.* Coherent manipulation of coupled electron spins in semiconductor quantum dots[J]. Science, 2005, 309(5744): 2180-2184.
- [10] Larson D R, Zipfel W R, Williams R M, *et al.* Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo[J]. Science, 2003, 300(5624): 1434-1436.
- [11] Tang L, Ji R, Cao X, *et al.* Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots [J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5102-5110.
- [12] Yang Z, Wu C, Zhou X, *et al.* Graphene quantum dots/gold electrode and its application in living cell H₂O₂ detection [J]. Nanoscale, 2013, 5(5): 1816-1819.
- [13] Sun H, Li W, Wei W, *et al.* Recent advances in graphene quantum dots for sensing[J]. Mater Today, 2013, 16(11): 433-442.
- [14] He G S, Yong K T, Zheng Q D, *et al.* Multi-photon excitation properties of CdSe quantum dots solutions and optical limiting behavior in infrared range[J]. Opt Express, 2007, 15(20): 12818-12833.
- [15] Tang Huohong, Zhou Yongjun, Jiang Zhongwei, *et al.* Experimental study on photochromic three-dimensional optical storage under two-photon absorption[J]. Chinese J Lasers, 2005, 32(1): 92-96.
唐火红, 周拥军, 蒋中伟, 等. 双光子吸收光致变色三维光存储实验研究[J]. 中国激光, 2005, 32(1): 92-96.
- [16] Fedorov A V, Baranov A V, Inoue K. Two-photon transitions in systems with semiconductor quantum dots[J]. Phys Rev B, 1996, 54(12): 8627-8632.
- [17] Schmidt M E, Blanton S A, Hines M A, *et al.* Size-dependent two-photon excitation spectroscopy of CdSe nanocrystals [J]. Phys Rev B, 1996, 53(19): 12629-12632.
- [18] Qu Y, Ji W, Zheng Y, *et al.* Auger recombination and intraband absorption of two-photon-excited carriers in colloidal CdSe quantum dots[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(13): 133112.
- [19] Nikesh V V, Dharmadhikari A, Ono H, *et al.* Optical nonlinearity of monodispersed, capped ZnS quantum particles [J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(23): 46024604.
- [20] Gan C, Xiao M, Battaglia D, *et al.* Size dependence of nonlinear optical absorption and refraction of Mn-doped ZnSe nanocrystals[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(20): 201103.
- [21] Zarenia M, Chaves A, Farias G A, *et al.* Energy levels of triangular and hexagonal graphene quantum dots: A comparative study between the tight-binding and the Dirac equation approach[J]. Phys Rev B: Condens Matter, 2011, 84(24): 245403.
- [22] Schnez S, Ensslin K, Sigrist M, *et al.* Analytic model for the energy spectrum of a graphene quantum dot in a perpendicular magnetic field[J]. Phys Rev B: Condens Matter, 2008, 78(19): 195427.
- [23] Costa D R, Chaves A, Zarenia M, *et al.* Geometry and edge effects on the energy levels of graphene quantum rings: A comparison between tight-binding and simplified Dirac models [J]. Phys Rev B: Condens Matter, 2014, 89(7): 075418.
- [24] Peng J, Gao W, Gupta B K, *et al.* Graphene quantum dots derived from carbon fibers[J]. Nano Lett, 2012, 12(2): 844-849.
- [25] Choudhary R P, Shukla S, Vaibhav K, *et al.* Optical properties of few layered graphene quantum dots[J]. Mater Res Express, 2015, 2(9): 095024.
- [26] Grujić M, Zarenia M, Tadić M, *et al.* Interband optical absorption in a circular graphene quantum dot[J]. Phys Scr, 2012, 2012(T149): 014056.

- [27] Grujić M, Tadić M. Electronic states and optical transitions in a graphene quantum dot in a normal magnetic field[J]. Serbian Journal of Electrical Engineering, 2011, 8(1): 53-62.
- [28] Feng X, Li X, Li Z S, *et al.* Size-dependent two-photon absorption in circular graphene quantum dots [J]. Opt Express, 2016, 24(3): 2877-2884.
- [29] Abergel D S L, Apalkov V M, Chakraborty T. Interplay between valley polarization and electron-electron interaction in a graphene ring[J]. Phys Rev B: Condens Matter, 2008, 102(78): 193405.
- [30] Recher P, Trauzettel B, Rycerz A, *et al.* Aharonov-Bohm effect and broken valley-degeneracy in graphene rings[J]. Phys Rev B: Condens Matter, 2007, 76(23): 235404.
- [31] Feng X, Ji W. Shape-dependent two-photon absorption in semiconductor nanocrystals[J]. Opt Express, 2009, 17(15): 13140-13150.
- [32] Wu W Y, Schulman J N, Hsu T Y, *et al.* Effect of size nonuniformity on the absorption spectrum of a semiconductor quantum dot system[J]. Appl Phys Lett, 1987, 51(10): 710-712.
- [33] Chen Yingliang, Feng Xiaobo. Theoretical research of single-photon and two-photon absorption in bilayer graphene[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(s2): s219002.
陈英良, 冯小波. 双层石墨烯的单光子和双光子吸收理论研究[J]. 光学学报, 2013, 33(s2): s219002.
- [34] Li Y, Dong N, Zhang S, *et al.* Giant two-photon absorption in monolayer MoS₂ [J]. Laser Photonics Rev, 2015, 9(4): 427-434.
- [35] Zhang S, Dong N, Mcevoy N, *et al.* Direct observation of degenerate two-photon absorption and its saturation in WS₂ and MoS₂ monolayer and few-layer films[J]. ACS Nano, 2015, 9(7): 7142-7150.