

文章编号: 0253-2239(2009)05-1332-04

CdSeS 量子点的光学非线性特性

赵立龙¹ 吴 峰² 田 玮² 李传起¹

¹ 南京信息工程大学数理学院, 江苏 南京 210044
² 南开大学现代光学研究所光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071

摘要 以脉冲宽度为 35 ps, 基频为 1064 nm 的 Nd:YAG 锁模激光器二倍频 532 nm 的激光作激发, 利用 Z-扫描技术研究了 CdSeS 量子点的光学非线性特性。实验结果表明 CdSeS 量子点在 532 nm 光激发下具有很大的非线性吸收效应, 该吸收效应来自于光学三阶效应引起的双光子吸收。在不同入射光强下观测了 CdSeS 量子点的 Z-扫描曲线, 实验表明, CdSeS 具有大的非线性折射率 1.9×10^{-8} esu 和大的双光子吸收截面 25283 GM, 比现在使用的 ZnS 量子点高出近 2 个数量级。

关键词 CdSeS; 量子点; 双光子吸收; 非线性折射率; Z-扫描

中图分类号 O484.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS200929.1332

Optical Nonlinear Properties of CdSeS Quantum Dot

Zhao Lilong¹ Wu Feng² Tian Wei² Li Chuanqi¹

¹ College of Math & Physics, Nanjing University of Information Science & Technology,
Nanjing, Jiangsu 210044, China

² Key Laboratory of Optoelectronics Information Science and Technology, Ministry of Education,
Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract The optical nonlinear properties of CdSeS quantum dots (QDs) are investigated by Z-scan technique using the model locked Nd:YAG laser second harmonic radiation (λ wavelength of 532 nm, pulse width of 35 ps). The experimental results show that the quantum dots have large two-photon absorption (TPA) which originates from the third order optical nonlinearity effect. According to the absorption and fluorescence spectra, it is found that this nonlinear absorption originates from the TPA of CdSeS quantum dots. Z-scan curve of CdSeS quantum dots is measured under different incident intensities, and the experimental results show that the quantum dots have nonlinear refractive index of 1.9×10^{-8} esu and average TPA cross section of 25283 GM, which are two orders higher than values of commonly used ZnS QDs.

Key words CdSeS; quantum dot; two-photon absorption; nonlinear refractive index; Z-scan

1 引 言

半导体量子点由于量子限域效应, 具有既不同于体相材料又有别于一般分子的优异的光学、电子学和磁性性质, 因而在生物标记、荧光成像等研究中显示出很大的应用价值^[1~4]。

CdSeS 量子点是一种直接带隙合金半导体量子点。近年来, 化学方法合成 CdSeS 量子点已经有报道^[5,6], 该合成方法通过调节化学组分(主要是 Se 和

S 的比例)来改变量子点的带隙结构从而达到调谐量子点发射波长的目的。过去十几年里, 人们主要研究了 CdSeS 微晶掺杂的玻璃的光学特性^[7~9], 对 CdSeS 溶液量子点的非线性报道却很少。本文用 Nd:YAG 锁模激光器二倍频 532 nm 的光作激发, 采用 Z-扫描方法研究了 CdSeS 量子点的光学非线性特性, 发现了该量子点具有大的非线性折射率和双光子吸收截面, 有望成为生物荧光标记、光限幅及全光光开关等器件的优选材料^[10,11]。

收稿日期: 2008-08-20; 收到修改稿日期: 2008-10-06

基金项目: 江苏省自然科学基金面上项目(BK2008437)和江苏省高校自然科学基金面上项目(07KJB510066)资助课题。

作者简介: 赵立龙(1978-), 男, 博士, 讲师, 主要从事光电信息处理方面的研究。E-mail: nk_endy@163.com

2 CdSeS 量子点的制备及颗粒大小的测量

CdSeS 量子点是通过离子注入法将 S 和 Se 的混合物注入到 Cd 的前驱物的反应介质中获得的。通过离心过滤法从反应物中提取出来并且用乙醇冲洗多次,在真空箱中干燥后,溶在氯仿中,浓度为 5×10^{-3} mol/L。保存在冰箱的冷藏室中,确保 CdSeS 量子点溶液的浓度不变。

用工作电压为 190 kV 的透射电镜,测定了 CdSeS 量子点的形态和尺寸。把 CdSeS 量子点溶在氯仿溶剂中,测量时取出一滴置于碳膜基底上的铜的网格上,将其置于干燥器中干燥,然后进行测定。图 1 是该量子点的扫描电镜(TEM)图,其中黑色圆点表示量子点。从图 1 中可以推断出该量子点的平均半径约在 2 nm,而 CdSeS 体材料的玻尔半径范围为 3~5 nm,在这种尺寸范围内,量子点由于尺寸受限效应而产生不同于一般体相材料的物理化学性质。

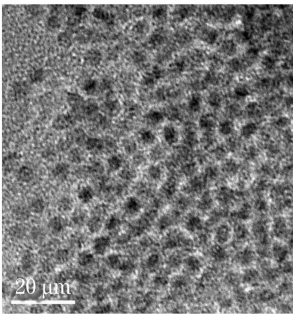


图 1 CdSeS 量子点的 TEM 图
Fig. 1 Image of CdSeS quantum dots

3 实验结果与讨论

3.1 CdSeS 量子点的吸收光谱和荧光光谱

用 UV-Vis 光谱仪(TU-1901)测定了该量子点的吸收光谱。如图 2 所示,吸收带在 400~500 nm 范围

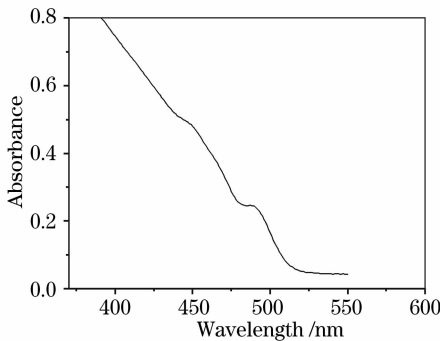


图 2 CdSeS 量子点的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of CdSeS quantum dots

之间,量子点的吸收带边约在 488 nm,在 532 nm 处没有明显的线性吸收。图 3 是 CdSeS 量子点的荧光光谱,激发波长为 532 nm,荧光波长大约在 536 nm,激发光和荧光位置有重合。

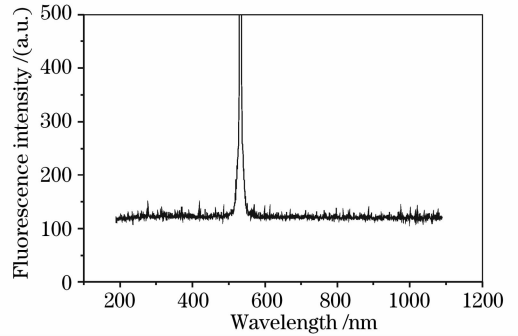


图 3 CdSeS 量子点的荧光光谱 $\lambda_{ex}=532$ nm

Fig. 3 Fluorescence spectrum of CdSeS quantum dots with $\lambda_{ex}=532$ nm

3.2 CdSeS 量子点的三阶非线性性质

Z-扫描实验装置如图 4 所示,激发光源为 Nd:YAG 锁模激光器的二次谐波的脉冲光(波长 532 nm),脉宽为 35 ps,重复频率为 10 Hz。用分光镜 BS₁ 把入射光分为两束,其中一束作为参考光,用能量计探头 D₁ (J25LP-3, Molectron Co.) 来监测其变化。另一束通过焦距 18 cm 的透镜会聚后照射在样品上。经过样品的透射光又由 BS₂ 分成两束,一束由探头 D₂ 来接收,另一束由 D₃ 来接收。探头 D₃ 前加小孔 A 的为闭孔 Z-扫描,探头 D₂ 前不加小孔的为开孔 Z-扫描。由探头 D₂ 和 D₃ 接收的信号分别为以样品位置 Z 为变量的 Z-扫描透射率的曲线。Z-扫描装置的详细描述参见文献[12]。为了保证样品不被损坏,照射在样品上的峰值光强保持在 2.2~6.8 GW 之间,将样品密封在 1 mm 厚的玻璃器皿中。由于采用的是 10 Hz 的低重复频率,因此热效应可以被忽略。在同样的实验条件下测量了纯氯仿溶剂,测得 Z-扫描是一条直线,表明溶剂对激发光几乎没有非线性响应。

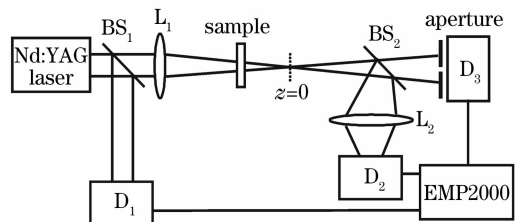


图 4 Z-扫描的实验装置图

Fig. 4 Experimental setup of Z-scan

图 5(a)为开孔 Z-扫描结果,归一化透射率曲线

显示为关于焦点对称的谷底,表明量子点溶液在 532 nm 处发生了吸收。由于在相同的实验条件下溶剂没有显示出吸收效应,因而该吸收来自于 CdSeS 量子点。而在图 2 的吸收光谱中可以明显地看出量子点在激发光 532 nm 处没有明显的线性吸收,因此认为量子点在该处产生了非线性吸收,并且这种非线性吸收只能来自于多光子过程。

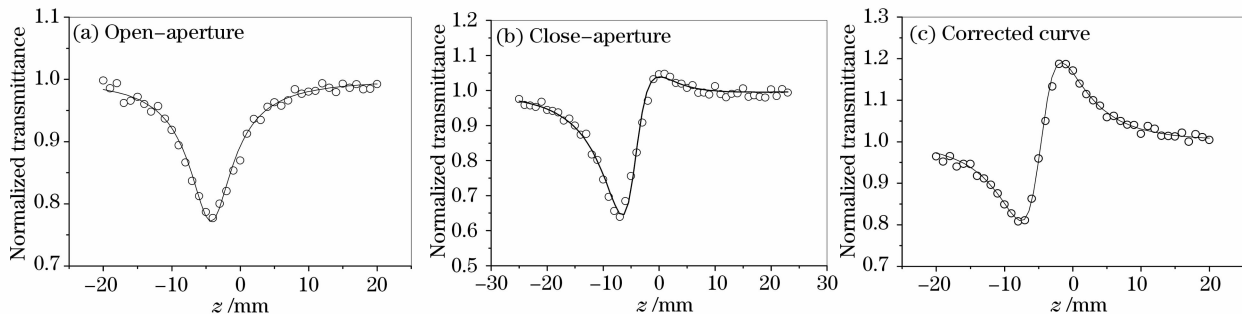


图 5 CdSeS 量子点 Z-扫描归一化透过率曲线

Fig. 5 Normalized transmittance by Z-scan of CdSeS quantum dots at 532 nm

根据 Z-扫描的理论^[13],利用闭孔 Z-扫描数据除以与之对应的开孔的数据,按照归一化透过率的公式

$$T(z) = 1 + \frac{4\langle\Delta\Phi_0(t)\rangle(z/z_0)}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)}, \quad (1)$$

对图 5(c)中的实验数据进行拟合。其中 $T(z)$ 是样品的归一化透过率, $z_0 = k\omega_0^2$ 是衍射长度, $k = 2\pi/\lambda$ 是波矢, ω_0 是束腰半径($\omega_0 \approx 20 \mu\text{m}$), $\Delta\Phi_0 = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$ 是由于非线性折射引起的相位变化,其中 γ 是非线性折射系数, I_0 是焦平面上的光强, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ 是样品的有效长度, α_0 是样品的线性吸收系数, L 是样品的长度。非线性折射率(esu 单位制)和 γ 的关系为

$$\gamma(\text{m}^2/\text{W}) = 40\pi n_2(\text{esu})/c(\text{m/s})n_0, \quad (2)$$

其中 c 是光速, n_0 是线性折射率。

利用实验数据拟合(1)式,得出 $\Delta\Phi_0$,由此求出 γ ,将 γ 代入(2)式,计算出非线性折射率 n_2 。

考虑到实验用的溶液样品中 CdSeS 量子点所占的体积比例大概是 4×10^{-4} ,溶液的非线性折射率为

$$n_2 = gn_{2\text{qd}} + (1-g)n_{2\text{solvent}}, \quad (3)$$

其中 g 是量子点相对于氯仿所占的体积比例, $n_{2\text{qd}}$ 是 CdSeS 量子点的非线性折射率, $n_{2\text{solvent}}$ 是氯仿的非线性折射率。计算出在光强为 $2.2 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 时,三

阶非线性折射率 n_2 为 5.1×10^{-12} esu,利用(3)式和 $n_{2\text{solvent}} = 0$,求出 $n_{2\text{qd}} = 1.2 \times 10^{-8}$ esu。

按照双光子吸收来考虑开孔 Z-扫描,则透过率的归一化公式可以写成

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z,0)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad (4)$$

$$q_0(z,t) = \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{1+x^2}, \quad (5)$$

式中 β 为双光子吸收系数。根据(3)式和(4)式将开孔 Z-扫描的数据在 matlab 下进行拟合从而得到双光子吸收系数 β 。拟合的结果和双光子吸收非常符合,说明实验中的吸收是由双光子过程引起的。双光子吸收截面 σ_2 可以用 $\sigma_2 = h\nu\beta/N$ 来估计,其中 $h\nu$ 是入射光的能量, N 是每立方厘米内的量子点的粒子数量。同样计算出在光强为 $2.2 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 情况下的 β 和 σ_2 分别为 $2.6 \text{ cm}/\text{GW}$ 和 32066 GM 。

在不同的入射光强下观测 CdSeS 量子点的 Z-扫描曲线,得到的 n_2 , $n_{2\text{qd}}$, β 和 σ_2 列在表 1。可以看出, CdSeS 量子点的非线性折射系数率大约在 1.2×10^{-8} 和 2.9×10^{-8} 之间,在实验所测光强范围内,双光子吸收截面的平均值为 25283 GM ($1\text{GM} = 10^{-5} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$),比现在使用的 ZnS 量子点高出近 2 个数量级^[14]。

表 1 不同入射光强下的 CdSeS 量子点的 Z 扫描曲线的参数

Table 1 Parameters from Z-Scan curves of CdSeS quantum dots at different incident intensities

$I_0 / (\text{GW}/\text{cm}^2)$	$\beta / (\text{cm}/\text{GW})$	$n_2 / (10^{-12} \text{ esu})$	$n_{2\text{qd}} / (10^{-8} \text{ esu})$	σ_2 / GM
2.2	2.6	5.1	1.2	32066
4.5	2.1	11.6	2.9	25900
6.0	1.9	8.0	2.0	23433
6.8	1.6	6.5	1.6	19733

4 结 论

使用波长 532 nm、脉宽 35 ps 的 Nd:YAG 激光器(基频 1064 nm),采用 Z-扫描的方法对 CdSeS 量子点进行了研究。试验结果表明,CdSeS 量子点在波长为 532 nm 的光激发下具有很大的折射率、双光子吸收系数以及截面。这些光学性质使其可成为生物样品荧光标记、生物成像、光限幅以及全光光开关等的优选材料。

参 考 文 献

- Peng W Q, Qu S C, Cong G W *et al.*. Optical and magnetic properties of ZnS nanoparticles doped with Mn^{2+} [J]. *J. Crystal Growth*, 2005, **282**(1~2): 179~185
- Chan W C W, Nie S M. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection [J]. *Science*, 1998, **281**(5385): 2016~2018
- P. Waltner, A. Materny *et al.*. Phonon relaxation in CdSSe semiconductor quantum dots studied by femtosecond time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **18**: 5268~5271
- Pragati Mukherjee. Theoretical study of optical absorption in Cadmium Sulphoselenide doped silicate glass [J]. *Nano Structured Materials*, 1998, **10**: 1189~1198
- Najeh Al-Salim, Adian G Young *et al.*. Synthesis of CdSeS nanocrystals in coordinating and noncoordinating solvents: Solvent's role in evolution of the optical and structural properties [J]. *Chem. Mater.*, 2007, **19**: 5185~5193
- Jungeun Lim, Shinae Jun *et al.*. Preparation of highly luminescent nanocrystals and their application to light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2007, **19**: 1927~1932
- D. C. Rogers, R. J. Manning, B. J. Ainslie *et al.*. Concentration dependence of nonresonant nonlinearity in $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ doped glasses [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1994, **6**: 1017~1019
- K. S. Bindra, S. M. Oak, K. C. Rustagi. Optical limiting in semiconductor-doped glasses [J]. *Opt. Commun.*, 1996, **124**: 452~456
- Liu Bingcan, Tian Qiang, Wu Zhenglong. Photoluminescence excitation spectra and absorption spectra analysis of CdSeS quantum dots [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **5**(25): 683~686
- 刘炳灿,田强,吴正龙. CdSeS 量子点的光吸收谱亚结构和光致发光激发谱分析 [J]. *光学学报*, 2005, **5**(25): 683~686
- Wang Weitian, Sun Yuming, Dai Zhenhong *et al.*. Third-order optical nonlinearity and preparation of Au-Ba TiO₃ composite films by pulsed laser deposition [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(8): 1266~1268
- 王伟田,孙玉明,戴振宏等. Au-Ba TiO₃ 复合薄膜的脉冲激光沉积制备及其非线性光学效应 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(8): 1266~1268
- Wang Fangfang, Zhang Kun, Zhu Baohua. Substituent effect on the third-order nonlinear optical properties of porphyrin compounds [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(1): 132~137
- 王芳芳,张琨,朱宝华等. 取代基对卟啉类化合物三阶非线性光学特性的影响 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(1): 132~137
- Zheng Jiajing, Zhang Guilan, Wang Xiaoyan *et al.*. Optical nonlinear properties of water-soluble ZnS:Mn quantum dots [J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2007, **18**(11): 443~446
- 郑加金,张桂兰,王小燕等. 水溶性量子点 ZnS:Mn 的光学非线性特性研究 [J]. *光电子 • 激光*, 2007, **18**(11): 443~446
- Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4): 760~769
- Albota M, Beljonne, Bredas J L *et al.*. Design of organic molecules with large two-photon absorption cross section [J]. *Science*, 1998, **281**(5383): 1653~1656