

文章编号:1004-4213(2010)07-1223-6

# CdSe/ZnS 核-壳结构量子点的非线性光学吸收\*

李鹏,马红,马国宏<sup>†</sup>

(上海大学 理学院物理系, 上海 200444)

**摘要:**利用开孔 Z 扫描技术研究了吸收峰分别为 553 nm 和 503 nm 的两种尺寸 CdSe/ZnS 核-壳结构量子点溶液的非线性吸收性质. 对于 532 nm, 6 ns 激光脉冲, 两种材料均表现出饱和吸收向反饱和吸收转化的现象. 数值模拟结果表明:当吸收峰波长大于激光波长时,饱和吸收过程由快、慢两种机制组成,分别对应基态载流子被激发至不同的激发态,而强光下的反饱和吸收与快过程相关;当吸收峰波长小于激光波长时,饱和吸收主要由快过程机制引起,强光下的反饱和吸收源自激发态吸收和双光子吸收. 我们的研究表明半导体量子点是研制光开关和光限制器件的理想候选材料.

**关键词:**非线性光学; CdSe/ZnS; 非线性吸收; 量子点; Z-扫描

中图分类号:O437

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103907.1223

## 0 引言

近年来,半导体量子点的非线性光学性质引起人们很大的关注. 当半导体材料的尺寸接近波尔半径时,其能级结构随着尺寸的大小而改变,导致吸收谱和荧光谱随样品尺寸变化<sup>[1-3]</sup>. 因为共振增强效应,半导体量子点的非线性光学效应比块体材料大很多<sup>[4-6]</sup>,这使其在光开关<sup>[7]</sup>和光限幅器件<sup>[8]</sup>等光子学器件方面的应用有着诱人的前景. 在量子点的表面做钝化处理,可以提高其荧光效率<sup>[1]</sup>,这在量子点激光器<sup>[9-10]</sup>以及生物成像<sup>[11]</sup>方面有极好的应用前景. 另外,量子点材料的表面积与体积比较体相材料大很多,所以表面态或者缺陷态对激发态载流子起更大作用,使载流子的弛豫过程更快<sup>[12-14]</sup>,有益于提高材料的响应速度和制造超快光电子器件.

关于半导体量子点的非线性光学吸收已经有诸多报道: Amit D. Lad 等人合成了 ZnSe 和 ZnSe/ZnS 量子点,发现其双光子吸收截面(100 fs)和三光子吸收截面(35 ps)分别比 ZnSe 块体材料增大  $10^2$  倍和  $10^4$  倍<sup>[4-5]</sup>; Irina Gerdova 等人在共振条件下,研究了 CdSe 和 CdSe/ZnS 核壳结构量子点对于 225 fs 脉冲光的响应,只发现了饱和吸收的现象<sup>[15]</sup>; 而 J. He 等人在近共振条件下研究了 CdS 量子点对于纳秒脉冲的非线性吸收,则发现了饱和吸

收向反饱和吸收的转化<sup>[16]</sup>. 短脉冲条件下,非线性效应远未饱和,激光主要作用于基态载流子;而在纳秒脉冲激励下,激发态吸收将明显的表达出来. 目前关于半导体量子点对于纳秒脉冲的非线性光学响应报道还很少.

本文利用开孔 Z 扫描的方法研究了在纳秒光激励下,激发光能量大于或小于吸收峰的情况下 CdSe/ZnS 核壳结构量子点的非线性吸收特性. 发现了饱和吸收向反饱和吸收转化的现象. 通过理论模拟的方法分析得到,饱和吸收由两种不同的机制引起,分别对应快过程和慢过程,表示基态载流子被激发至两个不同的激发态能级,这种现象以前未有报道;反饱和吸收是由激发态吸收和双光子吸收两种机制引起. 同时计算得到相应的饱和光强,激发态载流子寿命,以及激发态吸收截面和双光子吸收截面.

## 1 实验

使用开孔 Z 扫描(OA Z-Scan)<sup>[17]</sup>技术来研究半导体量子点的非线性吸收特性. 实验光路如图 1.

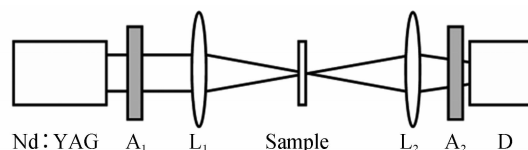


图 1 开孔 Z 扫描实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for open aperture (OA) Z-Scan

实验光源为调 Q 的倍频纳秒 Nd:YAG 激光器(Spectra-Physics INDI 40),倍频波长 532 nm,脉宽

\*国家自然科学基金(10774099)、上海高校特聘教授(东方学者)岗位计划、上海市科学技术委员会(09530501100)和无线电物理上海市重点学科(S30105)资助

<sup>†</sup> Tel: 021-66132513 Email: ghma@staff.shu.edu.cn

收稿日期: 2009-11-23

修回日期: 2010-03-03

为 6 ns, 重复频率为 10 Hz. 激光脉冲经衰减片  $A_1$  后, 用焦距  $f=17.5$  cm 的透镜  $L_1$  聚焦后照射在样品上. 光强的变化通过放置不同数量的衰减片来控制, 入射样品的激光能量使用 Ophir 公司生产的功率计来测定. 聚焦后高斯光场的共焦参量为 0.94 mm. 使用焦距  $f=10$  cm 的透镜  $L_2$  收集透射光, 为防止探测器 D 饱和, 探测器前放置衰减片  $A_2$ . 样品装在 1 mm 厚的玻璃比色皿内, 固定在由计算机控制的电动平移台上. 数据采集使用 Boxcar 平均积分器, 输入计算机中.

## 2 理论分析

在均匀展宽二能级模型下, 饱和吸收情形吸收系数随光强的变化<sup>[18]</sup>

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

饱和光强  $I_s$  与基态吸收截面  $\sigma_g$  和激发态寿命  $\tau$  的关系为

$$I_s = h\nu / \sigma_g \tau \quad (2)$$

光在饱和吸收介质中传播时, 光强衰减

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(I) \cdot I \quad (3)$$

引入  $\rho = I/I_s$ , 也可表示为

$$\frac{d\rho}{dz} = -\alpha(\rho) \cdot \rho \quad (4)$$

假设光场为平面波, 样品的厚度  $L$  很小, 样品为“薄样品”, 则可以使用“缓变振幅近似”<sup>[17]</sup>, 得到样品的吸收系数为  $\alpha(\rho) = \alpha_0 / (1 + \rho)$ . 那么非线性吸收归一化曲线可表示为

$$T_{\text{nonlinear}}(\rho) = \frac{\exp(-\alpha(\rho)L)}{\exp(-\alpha_0 L)} = \left[ \exp\left(1 - \frac{1}{1 + \rho}\right) \right]^{\alpha_0 L} \quad (5)$$

现在考虑作用于薄介质的光场为  $\text{TEM}_{00}$  高斯光场

$$I(z, r, t) = I_0(z) \exp\left[-2\left(\frac{r}{\omega}\right)^2\right] \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_p/2}\right)^2\right] = I_0(z) \cdot R(r) \cdot T(t) \quad (6)$$

式中  $I_0(z)$  为光轴上的峰值光强, 表达式为  $I_0(z) = I_{00} / (1 + (z/Z_0)^2)$ ,  $\omega_0$  为焦点处光斑半径, 共焦参量  $Z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$ ,  $\lambda$  为激光波长. 焦点处光轴上的峰值光强  $I_{00} = 4E / (\sqrt{\pi}Z_0\lambda\tau_p)$ ,  $E$  为入射到样品的单脉冲的能量,  $\tau_p$  为高斯脉冲的时间宽度. 用  $R(r)$  和

$T(t)$  分别代表高斯脉冲的时间分布和空间分布, 将式(6)带入式(3), 并使用  $\rho(z) = I_0(z)/I_s$  代换, 得到

$$\frac{d\rho(z)}{dz} = \alpha_0 \cdot \frac{R(r)T(t)}{1 + \rho(z) \cdot R(r)T(t)} \cdot \rho(z) \quad (7)$$

在薄样品近似 ( $L \ll Z_0$ ) 和缓变振幅近似下, 对式(7)时间空间高斯分布积分, 得到饱和吸收归一化透过率

$$T_{\text{SA}}(\rho(z)) = [\exp(1 - \sigma_{\text{eff}}(\rho(z)))]^{\alpha_0 L} \quad (8)$$

式中  $\sigma_{\text{eff}}(\rho) = \int_0^\infty 2\pi r dr \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{T(t)R(r)}{1 + \rho \cdot T(t)R(r)}$ .

令  $\rho_0 = I_{00}/I_s$ , 则  $\rho(z) = \rho_0 / (1 + (z/Z_0)^2)$ .

令  $T_1(\rho) = \exp(1 - \sigma_{\text{eff}}(\rho))$ , 则式(8)表示为

$$T_{\text{SA}}(\rho) = T_1(\rho)^{\alpha_0 L} \quad (9)$$

式中  $T_1(\rho)$  为  $\alpha_0 L = 1$  时, 非线性归一化透过率和  $I_0/I_s$  的关系式, 模拟结果如图 2.

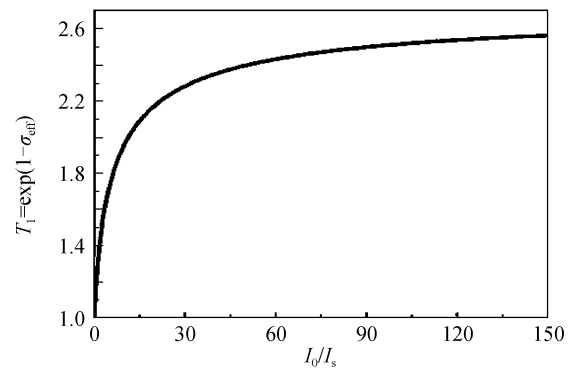


图 2  $\alpha_0 L = 1$  时, 数值模拟得到饱和吸收归一化透过率和  $I_0/I_s$  的关系

Fig. 2 Numerical simulation of normalized saturation absorption transmittance as a function of  $I_0/I_s$  with  $\alpha_0 L = 1$

随着光强的增加, 许多材料表现出饱和吸收向反饱和和吸收转化的现象. 文献[19]提出可用饱和吸收加上等效双光子吸收来拟合这种翻转现象

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} + \beta_{\text{eff}} I \quad (10)$$

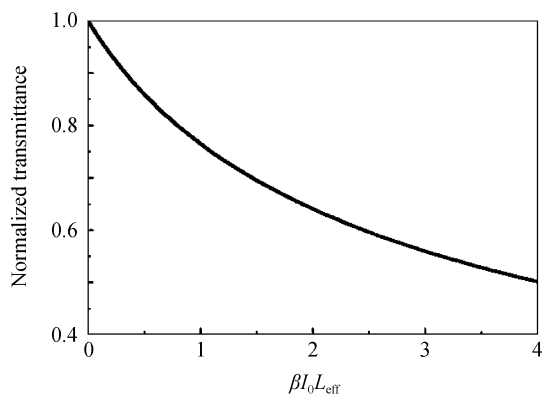
那么高斯光场的情形下, 非线性吸收的归一化曲线可以近似表示为

$$T(z) = T_{\text{SA}}(\rho(z)) \cdot T_{\text{RSA}}(z) \quad (11)$$

式中  $T_{\text{RSA}}(z)$  可以使用双光子吸收的 Z 扫描归一化透过率的公式, 表示为<sup>[17]</sup>

$$T_{\text{RSA}}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0)e^{-\tau^2}] d\tau \quad (12)$$

式中各参量为:  $q_0(z, 0) = Q_0 / (1 + z^2/z_0^2)$ ,  $Q_0 = \beta_{\text{eff}} I_{00} L_{\text{eff}}$ ,  $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha_0 L)) / \alpha_0$ , 图 3 给出  $T_{\text{RSA}}(q_0)$  和  $q_0$  的关系.

图3  $\beta I_0 L_{\text{eff}}$  和归一化透过率的关系Fig. 3 Normalized transmittance as a function of  $\beta I_0 L_{\text{eff}}$ 

### 3 实验结果与讨论

我们的实验样品为两种尺寸的 CdSe/ZnS 核壳结构量子点的甲苯溶液, 由美国 Evident Technologies 公司提供, 样品 A 直径为 2.6 nm, 吸收峰 553 nm, 荧光峰 556 nm; 样品 B 直径为 2.1 nm, 吸收峰 503 nm 荧光峰 513 nm. 图 4 为两种样品的吸收谱. 样品装在 1 mm 厚的玻璃比色皿内, 在 532 nm 激光照射下, 样品 A 弱光下光强透过率 36.4% 对应的线性吸收系数为  $10.1 \text{ cm}^{-1}$ , 量子点浓度为  $3.48 \times 10^{16} / \text{mL}$ ; 样品 B 弱光下光强透过率 86.8% 对应的线性吸收系数为  $1.42 \text{ cm}^{-1}$ , 量子点的浓度为  $8.17 \times 10^{16} / \text{mL}$ .

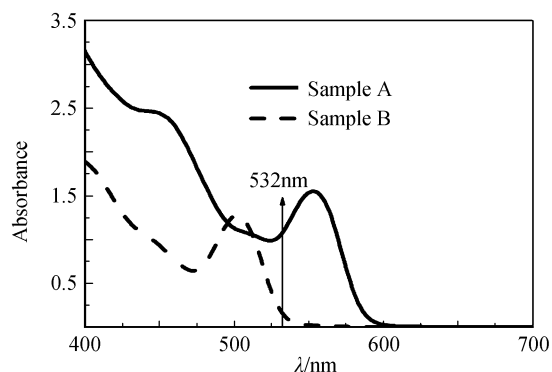


图4 样品 A 和 B 的线性吸收光谱

Fig. 4 Linear absorption spectra of sample A and sample B

图 5 为样品 A 在不同光强下典型的开孔 Z 扫描归一化曲线, 图 6 为不同光强下的归一化透过率. 结合图 5 和图 6 看到, 在光强小于  $1064 \text{ MW/cm}^2$  时, 随着光强的增加, 吸收减小, 表现出饱和吸收, 但是在不同的光强范围内, 有效饱和吸收的机制不一样. 在光强小于  $72 \text{ MW/cm}^2$  时, 焦点处归一化透过率随着光强的增加保持在 1.39; 而当光强大于  $72 \text{ MW/cm}^2$ , 焦点处归一化透过率在 1.39 的基础上又开始明显的增加.  $524.5 \text{ MW/cm}^2$  的开孔曲线在焦点附近, 曲线变化比较陡; 当下降至 1.39 时, 曲线下下降缓慢, 曲线有一个展宽的基底. 为了得到低光

强下的有效饱和吸收, 用式(9)来模拟得到弱光下的有效吸收可表示为  $3.67/(1+I_0/I_s')$ , 饱和光强  $I_s'$  为  $0.73 \text{ MW/cm}^2$ , 为图 6 中主图实线. 当光强大于  $72 \text{ MW/cm}^2$  时,  $6.44/(1+I_0/I_s'')$  起明显作用, 相应的饱和光强  $I_s''$  为  $79.75 \text{ MW/cm}^2$ . 在光强大于  $1064 \text{ MW/cm}^2$  时, 随着光强的增加, 吸收又开始增加, 表现出反饱和和吸收, 可见非线性吸收主要由三部分组成:  $\alpha(I) = \alpha_{\text{SA1}} + \alpha_{\text{SA2}} + \alpha_{\text{RSA}}$ , 反饱和吸收为  $\alpha_{\text{RSA}} = \beta_{\text{eff}} I$ . 使用上式来模拟实验曲线, 即可得到相关的非线性系数.

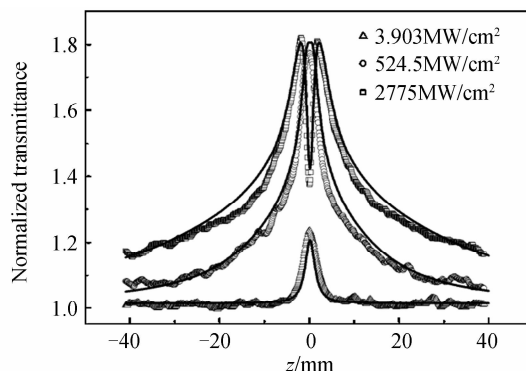


图5 样品 A 在不同光强下的开孔 Z 扫描曲线, 其中实线为理论模拟的结果

Fig. 5 Normalized transmittance of OA z-scan traces for sample A under various light intensities, the solid line is the theoretical fitting

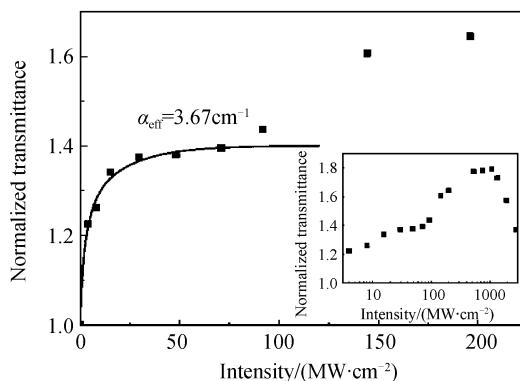


图6 样品 A 在不同光强下的归一化透过率, 插图为更宽的光强范围, 实线为理论模拟的结果

Fig. 6 Normalized transmittance as a function of radiation intensities, the broader intensity scale is shown in the inset, the solid line is the theoretical fitting

综合本文的分析, 样品 A 的吸收系数随光强的变化关系可表示为

$$\alpha(I) = \frac{3.67 \text{ cm}^{-1}}{1+I/I_s'} + \frac{6.44 \text{ cm}^{-1}}{1+I/I_s''} + \beta_{\text{eff}} I$$

式中  $I_s' = 0.73 \text{ MW/cm}^2$ ;  $I_s'' = 79.75 \text{ MW/cm}^2$ ;  $\beta_{\text{eff}} = 14.88 \text{ cm/GW}$

由式(2)得到激发态寿命  $\tau = h\nu / (I_s \sigma_g)$ , 其中基态吸收截面  $\sigma_g$  与线性吸收系数的关系为  $\alpha_0 = \sigma_g N_0$ , 基态载流子数目  $N_0$  取量子点浓度.  $I_s'$  对应的基态吸收截面为  $1.05 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ , 相应的激发态

载流子寿命为 4.8 ns;  $I_s^0$  对应的基态吸收截面为  $1.85 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ , 相应的激发态载流子寿命为 25 ps. 这和以前量子点的超快动力学<sup>[12-14]</sup>的报道比较一致, 载流子弛豫由一个几十皮秒的快过程和一个几纳秒的慢过程组成. 慢过程为辐射复合, 快过程则与表面态和缺陷态相关.

因为样品 A 的吸收峰波长大于激发光波长, 所以强光下的反饱和吸收不是由双光子吸收引起, 而是由激发态吸收引起. 从简单情形来导出激发态载流子吸收的表达式. 文献[20]给出存在激发态吸收时, 光强的变化公式

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_0 I - \sigma_a N I \quad (13)$$

激发态载流子数目  $N$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\alpha_0 I}{h\nu} - \frac{N}{\tau} \quad (14)$$

$\sigma_a$  为激发态载流子吸收截面,  $\tau$  为激发态寿命. 当激光脉宽小于激发态寿命时, 光在非线性吸收介质中传播, 能量密度  $F (\text{J}/\text{cm}^2)$  的变化为<sup>[20]</sup>

$$\frac{dF}{dz'} = -\alpha_0 F - \frac{\alpha_0 \sigma_a}{2h\nu} F^2 \quad (15)$$

能量密度与光强的关系可用  $F = I \cdot \tau_p$  ( $\tau_p$  为激光脉冲宽度) 来近似表达, 代入式(15)得到

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_0 I - \frac{\alpha_0 \sigma_a \tau_p}{2h\nu} I^2 \quad (16)$$

所以激发态吸收对应的有效双光子吸收系数为

$$\beta_{\text{ESA}} = \frac{\alpha_0 \sigma_a \tau_p}{2h\nu} \quad (17)$$

当激光脉宽大于激发态寿命时  $dN/dt \approx 0$ , 得到

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha_0 I - \frac{\alpha_0 \sigma_a \tau}{h\nu} I^2$$

激发态吸收对应的有效双光子吸收系数为

$$\beta_{\text{ESA}} = \frac{\alpha_0 \sigma_a \tau}{h\nu} \quad (18)$$

从实验结果看到, 激发态吸收与快过程相联系. 在样品 A 中, 引起激发态吸收的是  $6.44 \text{ cm}^{-1}$ , 相应的快过程的基态吸收截面  $\sigma_g = 1.85 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ , 得到激发态吸收截面为:  $\sigma_a = 3.41 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ; 二者比值为 5.43.

样品 B 的尺寸较小, 吸收峰小于 532 nm, 其在 532 nm 处的线性吸收系数 ( $1.42 \text{ cm}^{-1}$ ) 比较小. 图 7 为样品 B 的开孔 Z 扫描曲线. 光强较低时, 表现为饱和吸收, 在高光强部分, 透过率减小, 出现反饱和吸收. 因为样品 B 在低光强下的饱和吸收并未有类似样品 A 所表现的明显由两部分组成, 可认为样品 B 的饱和吸收主要是由一种机制引起, 可以用  $\alpha(I) =$

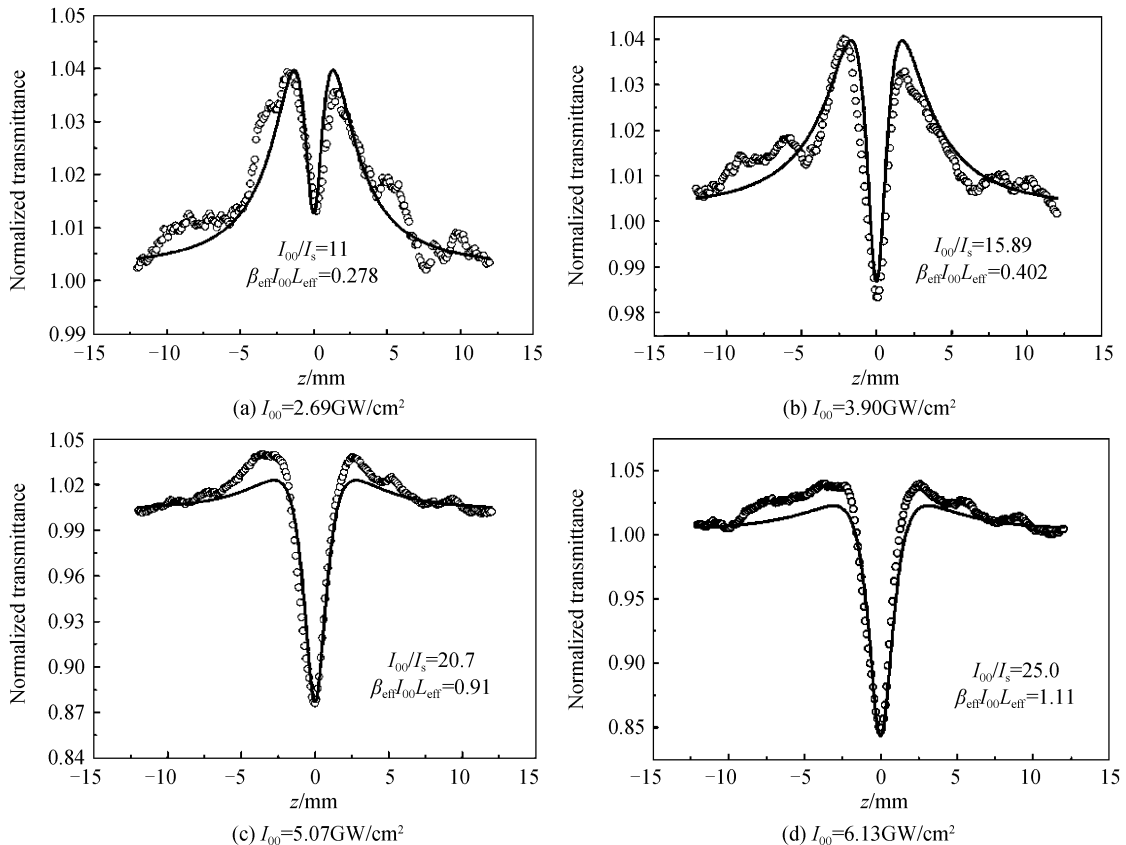


图 7 样品 B 在不同光强下的开孔归一化透过率曲线

Fig. 7 Normalized transmittance of sample B with various incidence intensities

$\alpha_0/(1+I/I_s)+\beta_{\text{eff}}I$  来模拟实验结果. 当光强小于  $3.90 \text{ GW/cm}^2$  时, 得到饱和光强  $I_s=0.245 \text{ GW/cm}^2$ ,  $\beta_{\text{eff}}$  为  $1.11 \text{ cm/GW}$ ; 光强大于  $5.07 \text{ GW/cm}^2$  时, 反饱和吸收明显增强.  $I_s$  不变, 通过模拟符合焦点处的透过率, 得到强光下  $\beta_{\text{eff}}$  为  $1.94 \text{ cm/GW}$ . 图 8 为不同光强下的  $\beta_{\text{eff}}I_0L_{\text{eff}}$  与  $I_0$  的关系图, 在高光强和低光强下均呈线性关系, 图 8 小图给出不同光强下的  $\beta_{\text{eff}}$ , 说明不同光强下  $\beta_{\text{eff}}$  发生跃变. 所以可以认为: 较弱光强下的反饱和吸收由激发态吸收引起, 当光强达到  $5.07 \text{ GW/cm}^2$  时, 超过了双光子吸收的阈值光强, 使得反饱和吸收明显增强. 如果认为低光强下的反饱和吸收由双光子吸收引起, 那么高光强下反饱和吸收的增强则应由双光子吸收所导致的激发态吸收引起的<sup>[21]</sup>, 而这相当于五阶非线性效应,  $\beta_{\text{eff}}I_0L_{\text{eff}}$  与  $I_0$  不成正比关系.

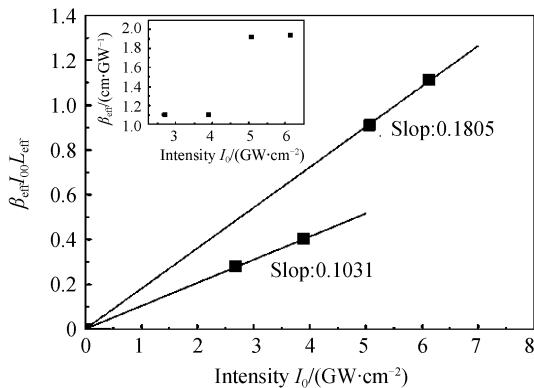


图 8 样品 B 在不同光强下的  $\beta_{\text{eff}}I_0L_{\text{eff}}$  与  $I_0$  的关系, 插图为不同光强下的  $\beta_{\text{eff}}$

Fig. 8  $\beta_{\text{eff}}I_0L_{\text{eff}}$  as a function of  $I_0$  for sample B, the inset shows the irradiance dependence of  $\beta_{\text{eff}}$

综合本文分析, 得到样品 B 的非线性吸收

$$\alpha(I) = \frac{1.42 \text{ cm}^{-1}}{1+I/I_s} + \beta_{\text{eff}}I$$

$I_s=0.245 \text{ GW/cm}^2$ , 光强低于  $3.90 \text{ GW/cm}^2$  时,  $\beta_{\text{eff}}=\beta_{\text{ESA}}$ , 光强大于  $3.90 \text{ GW/cm}^2$  时,  $\beta_{\text{eff}}=\beta_{\text{ESA}}+\beta_{\text{2PA}}$ , 其中  $\beta_{\text{ESA}}=1.11 \text{ cm/GW}$ ,  $\beta_{\text{2PA}}=0.83 \text{ cm/GW}$ .

基态吸收截面  $\sigma_g=1.73\times 10^{-17} \text{ cm}^2$ , 进而得到激发态寿命  $\tau=88 \text{ ps}$ , 说明饱和吸收主要是快过程; 激发态吸收截面  $\sigma_a=3.32\times 10^{-18} \text{ cm}^2$ , 基态与激发态载流子吸收截面比值为 5.22, 与样品 A 相近.

双光子吸收截面<sup>[4]</sup>

$$\sigma_2 = \frac{\beta_{\text{2PA}}h\nu}{N_0} = 6.33 \times 10^4 \text{ GM}$$

$$(\text{GM}=10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{photon})$$

比较其他实验报道: 文献[4, 6]中报道 ZnSe, ZnSe/ZnS 和 CdSeS 量子点的双光子吸收截面为  $0.49\sim 2.60\times 10^4 \text{ GM}$ , 和我们的结果为同一数量级.

本文也测量了闭孔 Z 扫描(CA Z-Scan)<sup>[17]</sup> 的数

据, 闭孔 Z 扫描数据包含了非线性吸收和非线性折射两部分的作用, 两部分的机制都比较复杂. 在同样的条件下测量溶剂甲苯的光学非线性, 发现非线性吸收可以忽略, 而非线性折射很明显, 而且闭孔曲线呈现“峰谷”, 说明纳秒光激励下甲苯的热效应很强. 对于量子点溶液, 热效应和三阶甚至五阶非线性效应同时存在, 三者之间有竞争和互相抑制的作用, 并不是和光强成正比的关系, 即使测量了不同光强下的闭孔 Z 扫描曲线, 也很难对其进行定量分析, 所以这篇文章中只分析了非线性吸收性质. 因为甲苯的非线性吸收很小, 所以实验中测得的非线性吸收可以认为是量子点的非线性吸收. 实验中的误差主要来自光强测量的误差和因溶剂蒸发导致量子点浓度的增加, 以及样品不满足薄样品近似, 综合考虑各因素实验结果的误差不大于 20%.

## 4 结论

利用纳秒 Z 扫描技术研究了 CdSe/ZnS 量子点甲苯溶液在激发波长大于和小于吸收峰两种情况下的非线性吸收特性. 随着光强的增强, 都表现出从饱和吸收向反饱和吸收的转化. 在激发波长小于吸收峰的情况下, 基态载流子跃迁至两种激发态能级, 饱和吸收由两部分组成, 分别对应慢过程和快过程; 反饱和吸收和快过程相关, 由激发态吸收引起. 在激发波长大于吸收峰的情况下, 饱和吸收主要是快过程, 反饱和吸收由激发态吸收和双光子吸收引起. 这些现象在光限幅器件以及光开关器件方面有很好的应用前景.

## 参考文献

- [1] DABBOUSI B O, RODRIGUEZ-VIEJO J, MIKULEC F V, *et al.* (CdSe) ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites[J]. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(46): 9463-9475.
- [2] MURRAY C B, NORRIS D J, BAWENDI M G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE(E=S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**(19): 8706-8715.
- [3] ZHANG Ji-mei, XU Shi-chao, SONG Xiu-yun, *et al.* CdTe, core-shell CdTe/CdS and CdTe/ZnS quantum dots: their synthesis and characterization [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(4): 905-910.
- [4] LAD A D, KIRAN P P, MORE D, *et al.* Two-photon absorption in ZnSe and ZnSe/ZnS core/shell quantum dots[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **92**(4): 043126.
- [5] LAD A D, KIRAN P P, KUMAR G R, *et al.* Three-photon absorption in ZnSe and ZnSe/ZnS core/shell quantum dots[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(13): 133113.
- [6] TIAN Wei, WU Feng, CHEN Wen-ju, *et al.* Research on optical nonlinear properties of CdSeS quantum dots [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2009, **20**(3): 342-345. 田玮, 吴峰, 陈文驹, 等. CdSeS 量子点的光学非线性特性研究 [J]. *光电子 · 激光*, 2009, **20**(3): 342-345.

- [7] HENARI F Z, MORGENSTERN K, BLAU W J, *et al.* Third-order optical nonlinearity and all-optical switching in porous silicon[J]. *Appl Phys Lett*, 1995, **67**(3): 323-325.
- [8] TUTT L W, BOGGESS T F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials[J]. *Prog Quant Electron*, 1993, **17**(4): 299-338.
- [9] LIAO Qing-hong, LIU Zheng-dong, YOU Su-ping, *et al.* Stimulated emission behavior of single quantum dot in microcavity[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(5): 883-886.  
廖庆洪, 刘正东, 尤素萍, 等. 微腔中单量子点的受激辐射行为研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(5): 883-886.
- [10] KLIMOV V I. Nanocrystal quantum dots-from fundamental photophysics to multicolor laseing[J]. *Los Alamos Science*, 2003, **28**: 214-220.
- [11] GAO X H, CUI Y Y, LEVENSON R. M, *et al.* In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots[J]. *Nature Biotechnology*, 2004, **22**: 969-976.
- [12] KLIMOV V I, MCBRANCH D W, LEATHERDALE C A, *et al.* Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots[J]. *Phys Rev B*, 1999, **60**(19): 13740-13749.
- [13] MA Hong, MA Guo-hong, WANG Wen-jun, *et al.* Size-dependent optical properties and carriers dynamics in CdSe/ZnS quantum dots[J]. *Chinese Physics B*, 2008, **17**(4): 1280-1285.
- [14] MA G H, TANG S H, SUN W X, *et al.* Size-dependent excited state properties of CdS nanocrystals[J]. *Phys Lett A*, 2002, **299**(5-6): 581-585.
- [15] GERDOVA I, HACHE A. Third-order non-linear spectroscopy of CdSe and CdSe/ZnS core shell quantum dots[J]. *Opt Commun*, 2005, **246**(1-3): 205-212.
- [16] HE J, JI W, MA G H, *et al.* Excitonic nonlinear absorption in CdS nanocrystals studied using Z-scan technique[J]. *J Appl Phys*, 2004, **95**(11): 6381-6386.
- [17] SHEIK-BAHAE M, SAID A A, WEI T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE J Quant Electron*, 1990, **26**(4): 760-769.
- [18] SAMOC M, SAMOC A, LUTHER-DAVIES B, *et al.* Saturable absorption in poly(indenofluorene): a picket-fence polymer[J]. *Optics Letters*, 1998, **23**(16): 1295-1297.
- [19] GAO Ya-chen, ZHANG Xue-ru, LI Yu-liang, *et al.* Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles[J]. *Opt Commun*, 2005, **251**(4-6): 429-433.
- [20] WEI T H, HAGAN D J, SENCE M J, *et al.* Direct Measurements of Nonlinear Absorption and Refraction in Solutions of Phthalocyanines[J]. *Appl Phys B*, 1992, **54**(1): 46-51.
- [21] GU B, JI W, PATIL P S, *et al.* Two-Photon-induced excited-state absorption: Theory and experiment[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **92**(9): 091118.

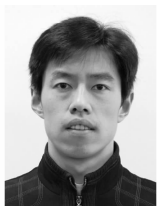
## Nonlinear Absorption of CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots with Nanosecond Laser Pulse

LI Peng, MA Hong, MA Guo-hong

(Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** The nonlinear optical absorption of CdSe/ZnS quantum dots in toluene with two different sizes are investigated using open aperture Z-scan with 6ns laser pulse at 532 nm. Nonlinear optical absorption of two samples display a switch over from saturation absorption (SA) to reverse saturation absorption (RSA) with increasing input laser intensity. When laser wavelength (532 nm) is smaller than the absorption peak (553 nm), it behaves two different SA processes which are related to different excited states at low intensity and RSA caused by excited state absorption (ESA) at high intensity. When laser wavelength is larger than the absorption peak (503 nm), it behaves SA related to one excited states at lower intensity and RSA caused by excited state absorption (ESA) and two photon absorption (TPA) at high intensity. Our results show that quantum dots are good candidate materials for the fabrication of optical switching and optical limiting device.

**Key words:** Nonlinear optics; CdSe/ZnS; Nonlinear optical absorption; Quantum dots; Z-scan technique



**LI Peng** was born in 1984. Now he is pursuing his M. S. degree at Physics Department of Shanghai University, and his current research interests focus on the nonlinear optical properties of nanometer materials.



**MA Guo-hong** was born in 1969, and received his Ph. D. degree in optics from Fudan University. He has been a research fellow at National University of Singapore during 2001~2005, and became a full professor at Shanghai University in 2005, and a Doctoral Supervisor in 2006. His main research interests focus on ultrafast photonics, terahertz generation and coherent control as well as ultrafast optical manipulation of electron spin in semiconductor and ferromagnetic structures.