

doi: 10.3788/gzxb20144305.0519002

硒化铅量子点聚乙烯醇薄膜的三阶非线性光学特性

曾海军, 郑森, 韩俊鹤, 顾玉宗

(河南大学 物理与电子学院; 微系统物理研究所, 河南 开封 475004)

摘 要:通过湿化学方法制备了具有三阶非线性光学性质的硒化铅/聚乙烯醇复合物薄膜. 采用透射电镜和扫描电镜对硒化铅量子点的尺寸和薄膜的形貌进行表征. 运用 Z 扫描方法, 研究了薄膜在波长为 532 nm, 脉冲宽度为 38 ps 条件下的三阶非线性光学性质. 实验结果表明:合成的硒化铅量子点尺寸在 10 nm 左右, 属于强量子受限, 制备的薄膜表面粗糙度比较好; 薄膜在皮秒脉冲激光作用下呈现负的非线性折射效应和反饱和吸收性质, 其三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 3.6×10^{-11} esu.

关键词:三阶非线性光学性质; 薄膜; Z 扫描; 量子点; 硒化铅

中图分类号: O437.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)05-0519002-4

Third-order Nonlinear Optical Properties of PbSe/PVA Composite film

ZENG Hai-jun, ZHENG Miao, HAN Jun-he, GU Yu-zong

(School of Physics and Electronics; Institute of Microsystems Physics,
Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

Abstract: PbSe/polyvinyl alcohol composite film with third-order nonlinear optical property was prepared by wet-chemical method. The morphology of the PbSe nanocrystals was characterized by transmission electron microscope, and the surface morphology of the composite film was characterized by scanning electron microscope. The third-order optical nonlinearity of film was investigated by using the laser Z-scan technique with 38 ps pulses width at 532 nm. The experimental results show that the diameter of PbSe nanocrystals is about 10 nm, which is in strong quantum confinement regime, and the film has a flat surface. Negative nonlinear refraction and reverse saturable absorption properties were observed, the third-order nonlinear refractive index $\chi^{(3)}$ was found to be 3.6×10^{-11} esu.

Key words: Third-order optical nonlinearity; Thin film; Z-scan; Quantum dot; PbSe

OCIS Codes: 190.4400; 160.4330; 160.6000

0 引言

由于量子尺寸效应, 当半导体纳米颗粒的尺寸与体相激子波尔半径在同一个数量级时, 会表现出特殊的线性和非线性光学性质, 在光催化、生物荧光材料、信息存储和光开关等方面具有广阔的应用前景^[1-3]. 近年来, 合成具有优异的线性与非线性光学特性的量子点一直是各国研究人员关注和研究的热点. 对于 II-VI 族化合物半导体量子点, 如 CdS、CdSe、ZnS、ZnSe 等, 实验上已经观察到它们的三阶非线性光学效应和快速响应特性^[4-6]. 然而, II-VI 族半导体的体相激子波尔半径比较小, 合成稳定强量子限域的量子点的反应条件

比较苛刻. IV-VI 族半导体, 例如 PbS、PbSe、PbTe 等, 体相激子波尔半径比较大, 并在红外探测、光电器件、热电器件等方面有广泛地应用^[7-8]. 其中 PbSe, 体相激子的波尔半径为 46 nm, 是研究半导体量子尺寸效应的理想材料. 近年来, 对 PbSe 纳米颗粒光学性质的研究已取得较多成果, 但是对于在皮秒脉冲激光作用及强量子限域条件下, PbSe 纳米颗粒的三阶非线性光学性质的报道尚不多见.

聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA) 是一种水溶性非常好的聚合物, 具有稳定性高、在紫外-可见区域吸收低等优点, 是制备光学薄膜的优良材料^[9]. 此外, PVA 也是合成纳米材料的辅助剂, 在合成半导体纳米

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究项目 (No. 122300410105) 和河南省教育厅自然科学基金 (No. 2008A140001) 资助

第一作者: 曾海军 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为非线性光学材料与器件. Email: zenghaijun2013@126.com

导师 (通讯作者): 顾玉宗 (1963-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为光电信息材料与器件. Email: yzgu@henu.edu.cn

收稿日期: 2013-08-19; 录用日期: 2013-11-19

<http://www.photon.ac.cn>

材料方面有着广泛的应用^[10]. Krishnakumar 等人合成了 Mg 参杂 PbS/PVA 薄膜, 制得的薄膜具有良好的非线性响应; Sharma 等合成了 ZnSe/PVA 薄膜, 并研究了薄膜的三阶非线性性质^[11-12]. 本文利用湿化学法制备了粒径小于其体相激子波尔半径的 PbSe 量子点 PVA 复合物薄膜. 通过 Z 扫描实验方法, 测试了薄膜在波长为 532 nm, 脉冲为 38 ps 条件下的三阶非线性光学特性.

1 实验

称取 3.0 g 低聚合度的 PVA 放入烧瓶中, 加入 27 mL 的超纯水, 让 PVA 在水中溶胀 24 h, 然后在 80°C 的恒温条件下持续搅拌, 直至形成透明均一的溶液. 在氩气保护下, 向 25 mL 浓度为 2.62 g/L 的硼氢化钠(NaBH₄)溶液中加入 0.2 g 硒粉(Se), 持续搅拌使硒粉溶解, 最后得到透明的硒化氢钠(NaHSe)溶液. 取 1 mL 浓度为 0.02 M 的醋酸铅(Pb(Ac)₂)水溶液加入到 10 mL 制备好的 PVA 水溶液中, 持续搅拌下注入新鲜制备的 NaHSe 溶液 200 μL, 继续搅拌数小时最终形成稳定的 PbSe/PVA 量子点溶液. 最后, 将 PbSe/PVA 量子点溶液注入自制模具中, 80°C 下恒温蒸发溶剂, 得到 PbSe/PVA 复合物薄膜, 薄膜的厚度为 0.124 mm.

采用日立公司 H600 透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 对 PbSe 量子点的尺寸与形貌进行表征, 电子的加速电压为 75 kV. 采用日本电子株式会社 JSM-7001F 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 对薄膜的表面形貌进行表征, 电子的加速电压为 3 kV. 采用岛津公司 UV-2550 紫外-可见光谱仪对薄膜的吸收光谱进行测量.

薄膜的三阶非线性光学性质通过单光束 Z 扫描方法进行测试^[13-14]. 图 1 为 Z 扫描的实验装置, 采用 Nd:YAG 锁模脉冲激光器 (continuum, PY-61) 为激发光源, 脉冲宽度为 38 ps, 重复频率为 10 Hz, 输出波长为 532 nm, 光束空间分布为高斯分布. 用一个焦距为 300 mm 的透镜将光束会聚, 焦点处光束的束腰半径为 24 μm, 光强 $I_0 = 2.4 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$. 样品放在聚焦高斯光束的焦点附近, 并沿着光的传播方向移动, 远场小孔的线性透过率为 0.3.

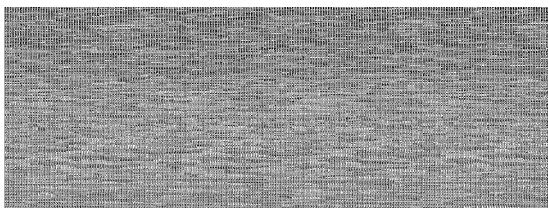


图 1 Z 扫描实验装置
Fig. 1 Z-scan experimental equipment

2 结果与讨论

图 2 为 PbSe 量子点的 TEM 图, 由图可见合成的 PbSe 量子点呈球形, 量子点单分散性比较好. 量子点的颗粒尺寸分布不是很均匀, 在 10 nm 左右, 小于 PbSe 的体相激子波尔半径, 受到强量子限域的作用. 图 3 为 PbSe/PVA 薄膜的 SEM 图, 可以看出薄膜粗糙度比较好, 表面比较平滑.

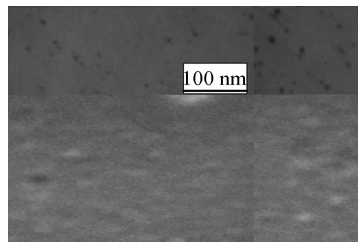


图 2 PbSe 量子点 TEM 图
Fig. 2 TEM image of PbSe quantum dot

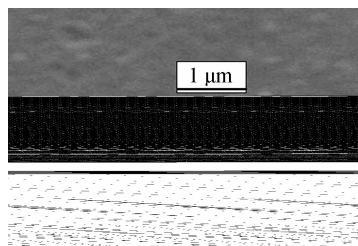


图 3 PbSe/PVA 薄膜 SEM 图
Fig. 3 SEM image of PbSe/PMMA composite film

图 4 是纯 PVA 与 PbSe/PVA 复合物薄膜的吸收光谱. 从图中可以看出纯 PVA 薄膜在紫外-可见区域内的吸收值非常低, PbSe/PVA 复合物薄膜的吸收主要是由 PbSe 量子点引起的. PbSe/PVA 复合物薄膜在 300~500 nm 区域内吸收比较强, 在 500 nm 以上的区域吸收比较弱, 这与文献报道相一致^[10]. PbSe 的吸收系数与浓度的乘积 βC , 由朗伯-比尔定律 $I = I_0 e^{-\beta C L}$ 确定, 其中 C 是浓度, β 为 PbSe 吸收系数是常量, L 为厚度, $\alpha = \beta C$ ^[15]. $\alpha L = \log I_0 / I = A$, $A = 0.168$ 为 532 nm 处的吸光度, 得到该薄膜的吸收系数 α 为 14 cm^{-1} .

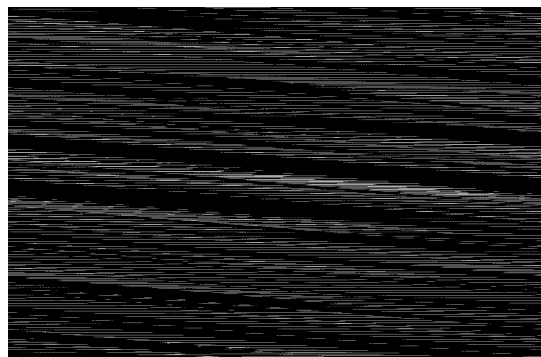


图 4 PVA 和 PbSe/PVA 薄膜的吸收光谱
Fig. 4 Absorption spectra of PVA and PbSe/PVA film

图 5(a) 是 PbSe/PVA 复合物薄膜开孔 Z 扫描的归一化透过率实验点, 实验点构成的实验曲线在焦点处呈谷状分布, 表明样品呈反饱和吸收特性. 根据 Z 扫描原理, 对开孔 Z 扫描曲线进行理论拟合可得到三阶非线性吸收系数, 开孔曲线拟合公式为

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

式中

$$q_0(z) = \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{1+z^2/z_0^2}, \quad L_{\text{eff}} = \frac{1-\exp(-\alpha L)}{\alpha} \quad (2)$$

L 是样品的实际厚度, α 是样品的吸收系数, $z_0 = k\omega_0^2/2$ 为光束的衍射长度, $k = 2\pi/\lambda$ 是波矢, β 为样品的非线性吸收系数, I_0 是入射光强. 通过拟合曲线, 可以确定非线性吸收系数 β 为 6.9×10^{-11} m/W, 对应的三阶非线性极化率的虚部 $\text{Im}(\chi^{(3)})$ 为

$$\text{Im}(\chi^{(3)}) = \frac{\lambda c n_0^2}{480\pi^3} \quad (3)$$

式中 c 是光速, $n_0 = 1.5$ 是薄膜的折射率^[16]. 通过计算得到物质的三阶非线性极化率的虚部为 1.7×10^{-12} esu.

图 5(b) 是 PbSe/PVA 复合物薄膜闭孔 Z 扫描的归一化透过率实验点(已扣除非线性吸收的影响), 归一化后的实验点呈先峰后谷分布, 表明样品的三阶非线性折射率的符号为负, 是自散焦介质. 透射曲线采用式(4)拟合.

$$T(z) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2+9)(x^2+1)} \quad (4)$$

式中 $x = z/z_0$, $\Delta\Phi_0$ 是焦点处发生的非线性相位畸变, 其值为

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-S)^{0.25} \Delta\Phi_0 \quad (5)$$

ΔT_{p-v} 是归一化透过率峰谷差值, S 是激光在光阑处的线性透过率, 从拟合曲线得到样品的三阶非线性折射率系数 γ 为 -6.3×10^{-17} m²/W, 对应的三阶非线性极化率的实部 $\text{Re}(\chi^{(3)})$ 为

$$\text{Re}(\chi^{(3)}) = \frac{n_0^2 c \gamma}{120\pi^2} \quad (6)$$

通过计算得到三阶非线性极化率的实部为 -3.6×10^{-11} esu.

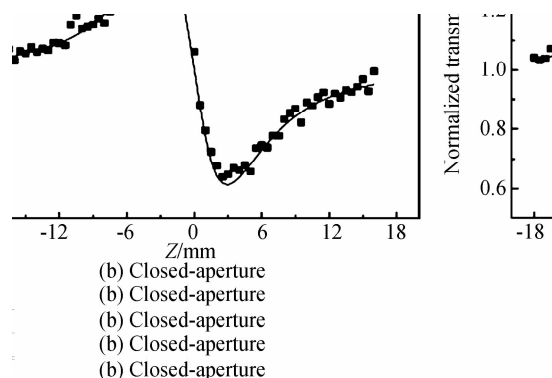
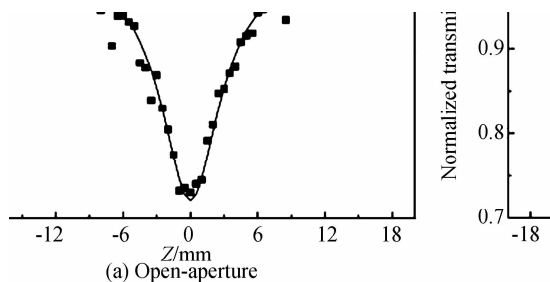


图 5 PbSe/PVA 薄膜的 Z 扫描图

Fig. 5 Z-scan curve of PbSe/PVA film

PbSe/PVA 复合物薄膜的三阶非线性折射率系数 γ 为 -6.3×10^{-17} m²/W, 三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = [(\text{Re}(\chi^{(3)}))^2 + (\text{Im}(\chi^{(3)}))^2]^{1/2}$, 其值为 3.6×10^{-11} esu. 薄膜的三阶非线性响应大于 CdS/PMMA 薄膜 ($\gamma = -8.4 \times 10^{-14}$ cm²/W)、CdSe/CR39 薄膜 ($\gamma = 1.09 \times 10^{-14}$ cm²/W)、Ag 纳米颗粒 PVA/PVP 薄膜 ($\chi^{(3)} = 2.36 \times 10^{-11}$ esu)^[17-19]. PbSe/PVA 薄膜的三阶非线性响应的实部比虚部大一个数量级, 说明薄膜的三阶非线性特性主要是由于非线性折射造成的. 实验中合成的 PbSe 量子点尺寸分布在 10 nm 左右, 小于其体相激子玻尔半径 46 nm, 属于强量子受限, 此时 PbSe 的电子和空穴的运动都会受到强烈的限制, 单位体积内的谐振子强度增强, 从而导致材料的三阶非线性极化率增强^[20]. Z 扫描中, 532 nm 光的能量为 2.33 eV, 大于 PbSe/PVA 复合物薄膜的吸收带边, 入射引起共振非线性效应. 在 PbSe/PVA 复合物薄膜中, PbSe 量子点被 PVA 材料包裹, PVA 与 PbSe 的介电常数相差较大. 当激光入射时, 由于两种材料的介电常数的差异, 半导体量子点表面的光场强度会产生局域场强改变, 产生介电限域效应, 从而影响材料的三阶非线性响应. 开孔 Z 扫描中, 样品表现出反饱和吸收特性, 因为 PbSe 量子点的带宽小于入射光光子的能量, 所以反饱和吸收不是由于双光子吸收或多光子吸收造成的. 由于在焦点附近的光场强度显著增强, 位于价带的电子吸收光子跃迁到导带, 在电子跃迁回价带之前又吸收一个光子跃迁到导带更高的能级产生载流子吸收^[21]. 在强光入射条件下, PbSe 量子点的导带间产生载流子的吸收时间小于 15 ps^[22], 小于脉冲激光的持续时间 38 ps, 满足产生载流子吸收的条件. 因此, 薄膜的反饱和吸收特性是由载流子吸收造成的.

为了排除 PVA 薄膜自身非线性性质对 PbSe/PVA 复合物薄膜产生的影响. 在相同条件下对 PVA 薄膜的三阶非线性光学性质进行测量, 得到的开孔和闭孔 Z 扫描曲线都是一条直线. 说明 PVA 的非线性折射和非线性吸收都比较小, 在本文测量系统中难以精

确测出,因此,PbSe/PVA薄膜的三阶非线性响应主要来自于PbSe纳米粒子.在Z扫描装置中,脉冲激光器的持续时间非常短为38 ps,脉冲的重复频率比较低为10 Hz,虽然样品在532 nm处存在一定的吸收,但并不会产生热效应积累,样品的三阶非线性响应主要是由于电子云畸变产生的.

3 结论

通过湿化学法合成了硒化铅量子点聚合物薄膜,合成的量子点粒径在10 nm左右,属于强量子受限区域,且合成的量子点单分散性比较好,薄膜的表面粗糙度良好.采用吸收光谱测得样品在532 nm处的吸收系数为 14 cm^{-1} .在皮秒脉冲激光作用下,用Z扫描方法测得薄膜的三阶非线性折射率系数 γ 为 $-6.3 \times 10^{-16}\text{ m}^2/\text{W}$,非线性吸收系数 β 为 $6.9 \times 10^{-11}\text{ m/W}$,由于薄膜的吸收系数比较小,激光脉冲持续时间短,光热效应可以排除.结果表明,合成的薄膜具有良好的三阶非线性光学性能,具有潜在的应用价值.

参考文献

- [1] COTTER D, JMANNING R, ELLIS A D, *et al.* Nonlinear optics for high-speed digital information processing [J]. *Science*, 1999, **286**(19): 1253-1258.
- [2] XIA Zheng-rong, LI Rong-qing. Fluorescence enhanced of CdTe nanocrystals induced by Ag/SiO₂ core-shell nanoparticles [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(2): 166-169.
夏峥嵘, 李荣青. 银/二氧化钛纳米颗粒对碲化镉纳米晶的荧光增强研究[J]. *光子学报*, 2012, **41**(2): 166-169.
- [3] ZHANG Ji-mei, XU Shi-chao, YAO Cui-cui, *et al.* CdTe, core-shell CdTe/CdS and CdTe/ZnS quantum dots: their synthesis and characterization [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(4): 904-910.
- [4] MA G H, SHEN J, ZHANG Z G, *et al.* Ultrafast all-optical switching in one-dimensional photonic crystal with two defects [J]. *Optics Letters*, 2006, **14**(2): 858-865.
- [5] WANG C X, GUAN L S, GU Y Z, *et al.* Optical nonlinearity of ZnS-polyvinylpyrrolidone nanocomposite suspension [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, **42**: 45403-45408.
- [6] JIAO Y, YU D B, SUN X Q, *et al.* Synthesis, nonlinear optical properties and photoluminescence of ZnSe quantum dots in stable solutions [J]. *Materials Letters*, 2007, **61**: 1541-1543.
- [7] CHEN Ren-hou, FENG Gang, MA Xiao-dong. Design of the optoelectric performance automatic test system for PbS infrared detector [J]. *Laser and Infrared*, 2010, **40**(9): 1001-1005.
陈仁厚, 冯刚, 马晓东. 硫化铅红外探测器光电性能自动系统测试系统设计[J]. *激光与红外*, 2010, **40**(9): 1001-1005.
- [8] WU Rong-gui, Li Xing, Xu Gui-ying, *et al.* Preparation and thermoelectric properties of hot-pressed PbTe-based alloys [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2010, **28**(2): 271-274.
吴荣归, 李兴, 徐桂英等. PbTe基金属的热压制备与热电性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2010, **28**(2): 271-274.
- [9] LIU Ru-jun, XU Tang, HAO Zhao-feng, *et al.* Effects of doping concentration and solvent on all-optical switching characteristics of azo-dye-doped polymer films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(2): 252-255.
刘如军, 许棠, 郝邵峰, 等. 参杂浓度与溶剂对偶氮聚合物薄膜全光开关特性的影响[J]. *光子学报*, 2008, **37**(2): 252-255.
- [10] BADR Y, MAHMOUD M A. Effect of PbS shell on the optical and electrical properties of PbSe core nanoparticles doped in PVA [J]. *Physica B*, 2007, **388**: 134-138.
- [11] KRISHNAKUMAR V, SHANMUGAM G, NAGALAKSHMI R. Large third-order optical nonlinearity of Mg-doped PbS/PVA Freestanding nanocomposite films [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, **45**: 165102-165109.
- [12] SHARMA M, TRIPATHI S K. Preparation and nonlinear characterization of zinc selenide nanoparticles embedded in polymer matrix [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, **73**: 1075-1081.
- [13] SHEIK-BAHA E M, SAID A A, WEI T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronic*, 1990, **26**(4): 760-769.
- [14] GAN Ping, QING Sheng-lan, XIAN Xiao-dong. Effects of Z-scan parameters on the third-order nonlinear optical properties of films materials [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(9): 1333-1338.
甘平, 卿胜兰, 鲜晓东. Z-扫描参量对薄膜材料三阶非线性光学特性的影响[J]. *光子学报*, 2011, **40**(9): 1333-1338.
- [15] 郁道银, 谈恒英. *工程光学* [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [16] YAN Liang-hong, JIANG Xiao-dong, JIANG Bo, *et al.* Preparation and removability of PVA/SiO₂ composite antireflective coating [J]. *High Power Laser and Particle beams*, 2008, **20**(9): 1479-1483.
晏良宏, 蒋晓东, 江波, 等. 聚乙烯醇/二氧化硅复合增透膜的制备和可清除性[J]. *强激光与粒子束*, 2008, **20**(9): 1479-1483.
- [17] LIN Y, ZHANG H, SARGENT E H, *et al.* Third-order optical nonlinearity and figure of merit of CdS nanocrystals chemically stabilized in spin-processable polymeric films [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**: 993-996.
- [18] GAN C L, ZHANG Y P, LIU S W, *et al.* Linear and nonlinear optical refractions of CR39 composite with CdSe nanocrystals [J]. *Optical Materials*, 2008, **30**: 1440-1445.
- [19] SUDHEESH P, SHARAFUDEEN K N, VIJAYAKUMAR S, *et al.* Preparation and study of nonlinear optical response of Ag and Au nanoparticles doped PVA/PVP thin films [J]. *Optical Society of India*, 2011, **40**(4): 193-197.
- [20] WANG Y, HERRON N. Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects and photophysical properties [J]. *Journal of Physics Chemistry*, 1991, **95**: 525-532.
- [21] NEO M S, VENKATRAM N, WEI J, *et al.* Size-dependent optical nonlinearities and scattering properties of PbS nanoparticles [J]. *Journal of Physics Chemistry C*, 2009, **113**: 19055-19060.
- [22] WEHREBERG B L, WANG C G, GUYOT-SIONNEST P. Interband and Intraband optical studies of PbSe colloidal quantum dots [J]. *Journal of Physics Chemistry B*, 2002, **106**: 10634-10640.