

高品质三元 $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ 量子点的制备与非线性光学性能研究

杜凯¹, 牟晓勇², 余大斌¹, 张金花¹, 王峰¹, 赵明辉¹

- (1. 电子工程学院 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037;
2. 西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘要: 因为具有独特的量子效应, 量子点一直受到诸多领域的广泛关注。为了研究 $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ 三元量子点非线性特性, 研究了高品质三元量子点的简便制备方法, 在此基础上, 进一步在 532nm 激光条件下利用 Z-扫描技术研究了其非线性光学性能。结果表明, 以制备的 N-油酰基-吗啡啉为溶剂, 采用改进“一锅煮”法成功地获得了大小均一、结晶良好的 $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ 量子点; $\text{Cd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Se}$ 量子点的非线性吸收系数和非线性折射率分别为 $1.01 \times 10^{-9} \text{ m/W}$ 和 $-1.1 \times 10^{-10} \text{ esu}$, 相比于 CdSe 二元量子点, 体现出更加显著的非线性折射特性。因此, $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ 量子点在激光防护、光电开关等方面具有重要的潜在应用价值。

关键词: 量子点; $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$; 非线性光学性质

中图分类号: O614 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)05-1549-05

Synthesis and nonlinearity optical properties of high quality ternary $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ quantum dots

Du Kai¹, Mu Xiaoyong², Yu Dabin¹, Zhang Jinhua¹, Wang Feng¹, Zhao Minghui¹

- (1. State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology (Electronic Engineering Institute), Hefei 230037, China;
2. Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: Because of the unique quantum effect, quantum dots (QDs) have attracted wide attention in various fields for many years. In order to study the nonlinear optical properties of ternary $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ QDs, a convenient synthesis method of high-quality QDs was developed, on the basis of which the nonlinear optical properties of the QDs were studied using Z-scan technique under 532 nm laser radiation. The results indicate that the high-quality $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ QDs with uniform size and highly crystalline nature are successfully achieved by a improved "one-pot" synthesis method with the synthesized N-oleoylmorpholine used as solvent, and that the nonlinear absorption coefficient and nonlinear refractive index of $\text{Cd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Se}$ were $1.01 \times 10^{-9} \text{ m/W}$ and $-1.1 \times 10^{-10} \text{ esu}$, respectively, showing much more remarkable optical nonlinearity compared with binary CdSe QDs. Thus, the ternary $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ QDs should be of potential in laser protection and photoelectric switch, etc.

Key words: semiconductor quantum dots; $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$; nonlinear optical properties

收稿日期: 2014-09-05; 修订日期: 2014-10-03

基金项目: 国家自然科学基金(51072227)

作者简介: 杜凯(1988-), 男, 硕士生, 主要从事纳米材料方面的研究。Email: dukai880312@126.com

导师简介: 余大斌(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事光电功能材料和纳米材料方面的研究。Email: dbyu@ustc.edu

0 引言

三元量子点是当前诸多领域共同关注的焦点。与二元量子相比,三元量子点具有更优越的光学性质且非线性吸收强、非线性折射大、发生非线性效应阈值低且在强激光下不易受损等特点,因此三元量子点在诸如发光二极管(LEDs)^[1]、非线性材料^[2]、传感材料^[3]、太阳能电池^[4-5]、通讯^[6]等方面具有重要应用价值。尤其是与二元量子点相比,三元量子点具有组成的可调性,便于对材料进行性能设计,应用前景更加广阔。

利用有效的方法控制合成高品质的量子点是其应用的根本前提。经过近二十年的深入研究,人们成功地获得了各种量子点的合成方法,如有机金属合成法^[7]、胶体化学法^[8]、模板法^[9]、溶剂热法^[10]和微乳液法^[11]等。虽然这些都是比较成熟的量子点的合成方法,但往往有产品形貌可控性差、制备过程毒性大、产量有限等缺点。因此,研究高品质量子点的简单、有效的控制合成方法具有重要的现实意义;另一方面,与同化学组成的块体材料相比,由于量子限制效应,量子点通常更为显著的非线性光学效应使其在非线性光学器件、激光防护等方面体现出重要的潜在应用价值。

鉴于此,文中介绍一种简便有效的高品质 $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ 量子点的控制合成方法,并进一步开展其非线性光学性能研究,揭示三元量子点非线性光学性质与组分的相互关系。

1 实验方法

1.1 溶剂的合成

$\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ 量子点的合成溶剂是 N-油酰基-吗啡啉,其制备过程如下:

(1) 将 77 g 油酸和 22 g 吗啡啉加入到一个三颈瓶中,磁力搅拌加热,随着反应的进行,反应温度会逐渐增加到 150 °C。

(2) 由于水蒸汽冷却回流,溶液温度又回到 130 °C。反应中所产生的蒸汽利用真空泵抽去,使反应向有利于产物生成方向进行。水蒸汽被抽空后,这时回流效应消失,温度又重新增加到 150 °C 左右。

(3) 为了使反应完全进行,往三颈瓶中加入 8 g

的吗啡啉。在磁力搅拌的情况下,重复往上述步骤三次,以使油酸充分反应。

(4) 将回流管从三颈瓶接口处移去,加热使温度增加到 250 °C,使没有反应完全的的吗啡啉蒸发。

1.2 量子点的合成

在蒋阳等报道的一锅煮法(one-pot)基础上^[12],通过改进,获得更为简便的 $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ 量子点合成方法。化学原料有:硫粉、硒粉、氧化镉、氧化铅、油酸、吗啡啉、N-油酰基-吗啡啉(自制溶剂)^[12]、甲苯、十八烯和甲醇。以 $\text{Cd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Se}$ 合成过程为例:

(1) 将一定量的 Se(0.079 g, 1 mmol)和油酰基吗啡啉(5 mL)加入到一个容量为 25 ml 的烧杯中,在磁力搅拌的情况下加热至 150 °C,等到 Se 完全溶解于油酰基吗啡啉后,将 Se 的先驱液冷却至室温。

(2) 在另外一个容量为 25 ml 三颈瓶中加入与 Se 反应化学计量相同的 CdO (0.064 g, 0.5 mmol)、PbO (0.33 g, 0.5 mmol) 和 2 ml OA,为了使 CdO 与 PbO 能在油酸中充分分散,搅拌先驱物溶液,并将混合物加热至 70 °C。

(3) 将上述 Se 和氧化物的先驱液加入到一个三颈瓶中,通入 N_2 保护,在持续搅拌条件下加热到 130 °C,并维持恒温 1 h,然后再以每分钟 10 °C 的速度升温至 210 °C,在该温度下继续反应 10 min。反应完毕后冷却到接近室温,取 20 ml 甲苯加入到三颈瓶中,使反应完全终止。

(4) 在上述反应后的混合物中加入甲醇,使产物以沉淀形式析出,离心分离。就这样,通过改变 Cd 和 Pb 的摩尔比,可以获得组分不同的 $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ 量子点。

1.3 量子点的表征与光学性能

(1) 晶体结构与形状分析

晶体结构分析在岛津 XRD-7000 X 射线衍射仪($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$)上进行,形状和晶体的高分辨照片(HRTEM)在 JEOL-2010 电镜上进行(加速电压为 200 KV)。吸收光谱是在 UV-vis Specterophotometer UV-2550 型紫外-可见光分光光度计上进行。

(2) 非线性光学性能

非线性光学性能采用 Z 扫描方法的测试^[13],实验条件为:Nd:YAG 激光器,重复频率为 10 Hz,中心波长为 532 nm,脉宽为 6.5 ns。聚焦透镜的焦距为 $f=395\ \text{nm}$,经透镜聚集后光束半径为 40.4 μm 。

2 结果与讨论

2.1 量子点的表征

2.1.1 物相分析

图 1 是组分为 CdSe、Cd_{0.75}Pb_{0.25}Se 和 Cd_{0.5}Pb_{0.5}Se 三种量子点的 XRD 图谱。图中显示三个最强衍射峰分别对应着 Cd_xPb_{1-x}Se 量子点的(111)、(220)、(311)三个晶面。图中虚线可以看出,随着 Cd 含量的增加衍射峰的位置发生了微小的偏移,这说明是由于 Cd²⁺与 Pb²⁺离子半径不同导致晶格常数发生变化的原因。

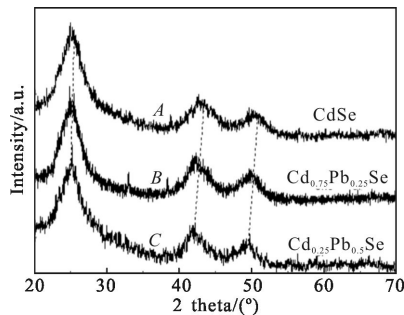


图 1 不同组分的 Cd_xPb_{1-x}Se 量子点的 XRD

Fig.1 XRD patterns of CdSe_{1-x} QDs with different compositions

值得一提的是,在实验条件下,当 Pb 的含量大于 Cd 的含量时,无法成功获得三元量子点,这可能是由于 Cd 和 Pb 的离子半径相差较大导致的。

2.1.2 形貌分析

图 2 是 CdSe、Cd_{0.75}Pb_{0.25}Se 和 Cd_{0.5}Pb_{0.5}Se 量子点的高分辨透射电镜(HRTEM)图片。可以看出:量子点的形状接近球形,大小分布均一;平均半径约 3 nm,小于相应材料的玻尔激子半径,即所得产品属于量子点;清晰的二维晶格条纹表明:所得产品具有良好的结晶性。这些结果表明:该途径是高质量量子点的有效控制合成方法。图 2(a)中右下角插图为对该样品

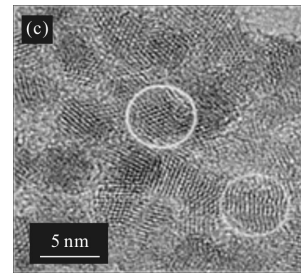
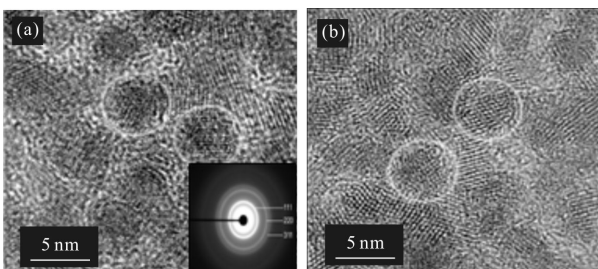


图 2 不同组分 CdSe_{1-x}量子点透射电镜图片

Fig.2 Typical HRTEM images of CdSe_{1-x} alloyed QDs with different compositions

圆圈选中区域进行电子衍射分析,三个衍射环分别对应着(111)、(220)、(311)面,与 XRD 实验结果一致。

2.1.3 光学性能分析

图 3(a)是 CdSe、Cd_{0.75}Pb_{0.25}Se 和 Cd_{0.5}Pb_{0.5}Se 三种量子点分散在甲苯中的可见光照片,与图 3(b)所示三

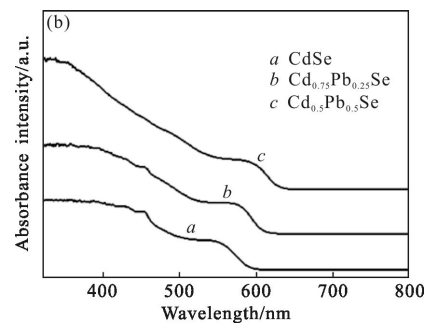
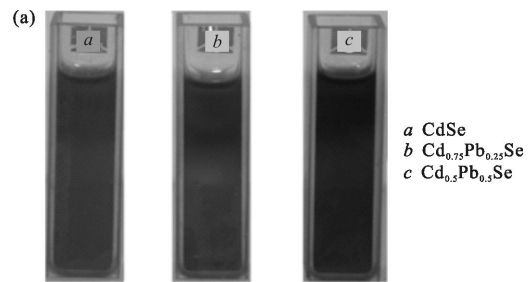


图 3 (a) 不同组分 Cd_xPb_{1-x}Se 量子点的可见光照片;

(b) 不同组分 Cd_xPb_{1-x}S 量子点紫外-可见光吸收图谱

Fig.3 (a) Photographs and (b) corresponding UV/vis absorption spectra of the Cd_xPb_{1-x}S QDs with different compositions dissolved in toluene: CdSe, Cd_{0.75}Pb_{0.25}Se and Cd_{0.5}Pb_{0.5}Se

个样品的紫外-可见光吸收图谱相对应。从图 3(a)可以看出:量子点能够很好地分散在甲苯中,形成了高度稳定、均匀的溶液,这就为系统地研究其光学效能测试创造了条件。从图 3(b)的吸收图谱可以看出,随着 Pb 组分的增加吸收峰明显红移,三个吸收

峰对应的位置分别是 550 nm、570 nm、600 nm,特征吸收峰明显,这是由于随着铅含量增加,量子点的带隙能级降低。

2.2 量子点的非线性光学性能

图 4 为 Cd_xPb_{1-x}Se 量子点的 Z 扫描归一化曲线(图中散点为实验数据,实线为拟合曲线),是由闭孔(S=0.054)Z 扫描实验数据除以相应的开孔(S=1)数据获得。该曲线的特点是先峰后谷,表明该量子点具有自散焦特性。根据该曲线数据,由下列公式计算可以计算量子点的三阶非线性折射系数^[13]。

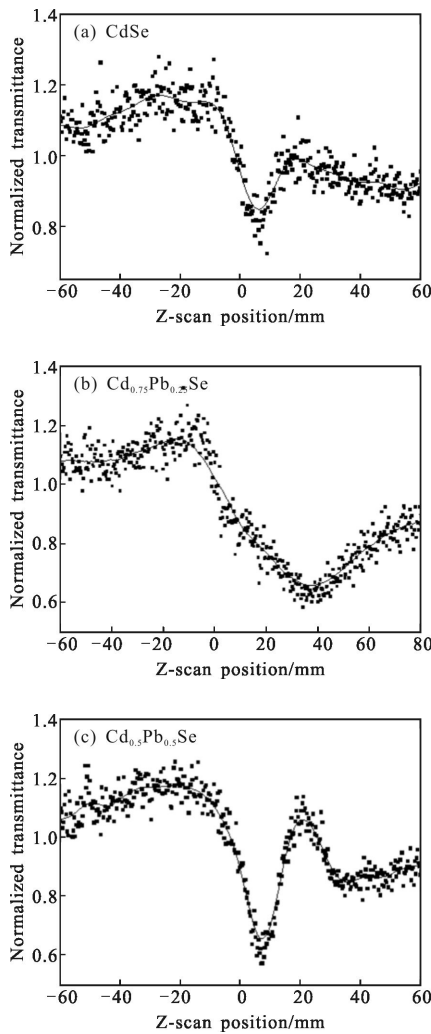


图 4 Cd_xPb_{1-x}Se 量子点溶液 Z 扫描归一化实验曲线

Fig.4 Normalized experimental curves of Cd_xPb_{1-x}Se QDs solution with Z-scan

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

$$|\Delta\Phi| = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) n_2 I_0 L_{\text{eff}} \quad (2)$$

式中: $\Delta P-V$ 为透过率曲线的峰谷之间的差值; λ 为激光波长; I_0 为激光束在焦点处的功率密度; $\Delta\Phi$ 为源于非线性折射的非线性相移; S 为小孔对高斯光束的线性透过率; L_{eff} 为样品池的有效厚度; α 为线性吸收系数。

利用开孔 Z 扫描的数据,根据相关公式可以计算量子点的非线性吸收系数^[14]。

$$\beta = \frac{A}{I_0 L_{\text{eff}}} \quad (3)$$

$$I_0 = \frac{4\sqrt{\ln 2} E}{\sqrt{\pi 3} \omega_0^2 \tau} \quad (4)$$

$$L_{\text{eff}} = \frac{1-T_s}{\alpha} \quad (5)$$

式中: A 通过实验数据拟合获得; E 为激光的脉冲能量; τ 为激光的脉宽; ω_0 为激光的束腰半径; I_0 为激光束在焦点处的功率密度; L_{eff} 是介质有效厚度; T_s 为样品线性透过率; α 是线性吸收系数。

由公式(1)~(5)计算出了 Cd_xPb_{1-x}Se 量子点的折射率(n_2)、吸收系数(β),结果如表 1 所示。

表 1 Cd_xPb_{1-x}Se 量子点的折射率与吸收系数

Tab.1 Calculated values of nonlinear absorption coefficient (β), nonlinear refractive index (n_2) of Cd_xPb_{1-x}Se QDs

Cd _x Pb _{1-x} Se	$\beta/\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$	n_2/esu
CdSe	1.31×10^{-10}	-8.56×10^{-11}
Cd _{0.75} Pb _{0.25} Se	8.79×10^{-10}	-8.86×10^{-11}
Cd _{0.5} Pb _{0.5} Se	1.01×10^{-9}	-1.10×10^{-10}

从表 1 可以看出:相对于 CdSe 二元量子点,Cd_xPb_{1-x}Se 三元量子点具有更大的非线性吸收系数和三阶非线性折射系数,且随 Pb 组分的增加逐渐增大,并表现出与其他方法合成的三元量子不同的自散焦特性^[14]。对于三元量子点而言,它们的光学非线性效应主要来自于束缚电子的三阶非线性效应。组分的改变必会影响束缚电子密度,所以量子点的非线性折射率与吸收系数会随之发生改变。

3 结论

综上所述,利用简单的改进“一锅煮”方法成功

地获得了高品质的 $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Se}$ 量子点,通过调节组分变量 x ,可以调节三元量子点的禁带宽度^[14],进而可以改变量子点的光学性能参数。与二元量子点相比,该三元量子点不仅在组成上可变,而且具有较大的非线性光学性能参数,所以该类量子点在激光防护、光限制器件等方面将具有重要的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] Cheng Laptak, Herron Norman, Wang Ying. Nonresonant third optical nonlinearity of quantum-confined CdS clusters [J]. *J Appl Phys*, 1989, 67(7): 3417–3419.
- [2] Ma Guohong, Sun Wanxin, Tang Singhai, et al. Size and dielectric dependence of the third-order nonlinear optical response of Au nanocrystals embedded in matrices [J]. *Opt Lett*, 2002, 27(12): 1043–1045.
- [3] Woggon U, Saleh M, Lang-bein W, et al. Nonlinear-optical properties of semiconductor quantum dots and their correlation with the precipitation stage[J]. *J Opt Soc Am B*, 1993, 10(10): 1945–1949.
- [4] Robert E Bailey, Shuming Nie. Alloyed semiconductor quantum dots: tuning the optical properties without changing the particle size[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(23): 7100–7106.
- [5] Litty Irimpan, Nampoori V P N, Radhakrishnan P, et al. Size-dependent enhancement of nonlinear optical properties in nanocolloids of ZnO[J]. *J Appl Phys*, 2008, 103: 033105(7pp).
- [6] Wu Feng, Zhang Guilian, Tian Wei, et al. Two-photon absorption and two-photon assisted excited-state absorption in $\text{CdSe}_{0.3}\text{S}_{0.7}$ quantum dots [J]. *J Opt A: Pure Appl*, 2009, 11:065206.
- [7] Zhong Xinhua, Feng Yaoyu, Knoll Wolf-gang, et al. Alloyed $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanocrystals with highly narrow luminescence spectral width[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(44): 13559–13563.
- [8] Liu Haitao, Owen-jonathan S, Paul-alivisatos A. Mechanistic study of precursor evolution in colloidal II–VI semiconductor nanocrystal synthesis [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(2): 305–312.
- [9] Swafford-laura A, Weigand-lauren A, Bowers-michael J, et al. Homogeneously alloyed $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ nanocrystals synthesis, characterization, and composition/size-dependent band gap[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(37): 12299–12306.
- [10] Ouyang Jianying, Christopheher I-Ratcliffe, David King-ston, et al. Gradiently alloyed $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ colloidal photoluminescent quantum dots synthesized via a nonjunction one-pot approach [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(13): 4908–4919.
- [11] Zhong Jiasong, Xiang Weidong, Zhao Haijun, et al. Synthesis, characterization, and third-order nonlinear optical properties of copper quantum dots embedded in sodium borosilicate glass [J]. *Phys Rev Lett, Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 537(10): 269–274.
- [12] Wang Binbin, Jiang Yang, Liu Chao, et al. One-pot synthesis of homogeneous $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ alloyed quantum dots with tunable composition in a green N-oleoylmorpholine solvent[J]. *Phys Status Solidi A*, 2012, 209(2): 306–312.
- [13] Wu Feng, Tian Wei, Ma Lina, et al. Optical nonlinear properties of CdSeS/ZnS core/shell quantum dots [J]. *Chin Phys Lett*, 2008, 25(8): 1461–1465.
- [14] Mansoor Sheik-Bahae, Member, Wei Taihue, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26(4): 761–768.