

## CdS<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> 纳米晶掺杂玻璃的超快非线性吸收特性

柴志军, 高亚臣\*

(黑龙江大学 电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘要:** 利用飞秒脉冲通过 Z 扫描技术和泵浦-探测技术研究了 CdS<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> 纳米晶掺杂的硼酸盐玻璃滤波片 RG665 的非线性吸收特性。研究表明在 800 nm 波长 130 fs 脉冲激光作用下, RG665 滤波片表现较强的非线性吸收特性。通过理论分析拟合实验结果证明 RG665 滤波片在 800 nm 下的非线性吸收包含双光子吸收及双光子吸收诱导的激发态吸收两部分, 得到双光子吸收系数为 0.05 cm/GW, 激发态吸收截面为  $\sigma_e=3\times 10^{-23}$  m<sup>2</sup>, 以及导带中低能态电子和导带底电子的寿命分别为 13 ps 和 210 ps。研究表明 CdS<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> 纳米晶体掺杂的玻璃是一种很好的非线性光学材料。

**关键词:** Z 扫描; 非线性吸收; 双光子吸收; 激发态吸收

**中图分类号:** O436   **文献标志码:** A   **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0321004

## Ultrafast nonlinear absorption properties of borate glass doped with CdS<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> nanocrystal

Chai Zhijun, Gao Yachen\*

(College of Electronics Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

**Abstract:** The nonlinear absorption properties of borate glass doped with CdS<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> nanocrystal (RG665) were investigated using Z-scan and pump-probe techniques with femtosecond pulses. It was found that RG665 showed strong nonlinear absorption under 130 fs laser pulses at 800 nm wavelength. By theoretically analyzing the experimental results, the nonlinear absorption of RG665 included two parts: two-photon absorption and the excited state absorption induced by two-photon absorption at 800 nm wavelength. The two-photon absorption coefficient was obtained to be about 0.05 cm/GW, the excited state absorption cross section was  $\sigma_e=3\times 10^{-23}$  m<sup>2</sup>, and the electron lifetime on the low energy state and bottom in conduction band was 13 ps and 210 ps respectively. The research results certify that the borate glass doped with CdS<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> nanocrystal is a good kind of nonlinear optical material.

**Key words:** Z-scan; nonlinear absorption; two-photon absorption; excited state absorption

收稿日期: 2016-07-10; 修订日期: 2016-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(61275117, 61204007); 黑龙江大学青年基金(QL201211); 黑龙江大学培育省部共建教育部重点实验室开放基金 (P201404)

作者简介: 柴志军(1979-), 男, 博士生, 主要从事非线性光学方面的研究。Email: chaizhijun@hlju.edu.cn

导师简介: 高亚臣(1969-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事非线性光学方面的研究。Email: gaoyachen@hlju.edu.cn

## 0 引言

半导体纳米晶具有明显的尺寸效应和量子限域效应,使其表现出很多依赖于粒子尺寸的电学和光学等性质<sup>[1]</sup>:如半导体纳米晶的禁带宽度会随粒子尺寸的减小而增大、吸收波长和荧光发射波长也随着粒子尺寸变化发生红移或者蓝移<sup>[2]</sup>。这些特性使得半导体纳米晶在很多领域具有广泛应用,如在生物医疗领域,由于半导体纳米材料具有发射荧光谱线窄、波长受粒子尺寸可调及稳定性好等特点。半导体纳米材料被广泛应用于荧光标定<sup>[3]</sup>。在能源领域,由于半导体纳米材料中载流子转移速度快,半导体纳米材料也广泛应用于太阳能电池。

在光学非线性方面,与体型材料相比半导体纳米晶表现出更大的光学非线性和更快的响应时间,使得半导体纳米材料可用于全光数据处理器以及制作光学滤波片<sup>[4]</sup>。在用作光学滤波片方面,通常是把半导体纳米晶均匀掺在硼酸盐或者硅酸盐玻璃中制成有色玻璃。这些有色玻璃,大多数是由VI族Cd类半导体纳米晶掺杂在玻璃中制成<sup>[5]</sup>。通常情况下,包含 $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ 的光学滤波片颜色处于黄色到红色之间,且滤波的截至波长随元素S和Se的比例可调,而包含CdTe纳米晶的光学滤波片的截至波长可以延伸至近红外区域。半导体纳米晶掺杂玻璃光学滤波片的滤波原理来源于其非线性光学性质。VI族Cd类半导体纳米晶掺杂玻璃的光学非线性从20世纪80年代起很多科学家就做了研究。1983年Jain利用四波混频技术研究了 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 掺杂的硼酸盐玻璃的三阶非线性,证明了其光学非线性来自于快速的电子-空穴的等离子体贡献,而非热效应。1987年Banyai等人研究了 $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ 多晶掺杂的玻璃的光学非线性,观察到了随着激发功率的增大,吸收谱蓝移的现象,并把蓝移机制归因于带填充效应。1997年Tsuda等人研究了CdTe半导体纳米晶掺杂玻璃的超快过程,研究结果表明CdTe纳米晶掺杂玻璃在共振激发下出现一个依赖于纳米晶尺寸的快速复合过程, $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ 纳米晶掺杂玻璃在非共振低带隙激发下出现了一个超快的光学诱导的带边斯塔克移动。1998年Jung-Chul Seo研究了 $\text{CdS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ 纳米晶掺杂玻璃的光诱导吸收的超快现象,观察到了载流

子聚集到界面的时间小于1 ps,载流子复合时间约为10 ps。1999年K. S. Bindra等人用6皮秒激光脉冲在1.054  $\mu\text{m}$ 波长下研究了商用光学滤波片的非线性吸收和折射。研究表明非线性折射主要来自于双光子吸收引起的载流子的负透镜效应,且不同滤波片双光子吸收系数会有量级上的差别。2003年Maly等人用荧光上转换技术研究了CdS掺杂玻璃的荧光动力学,研究表明在荧光动力学曲线中由于电子和空穴的不同的弛豫路径,慢的衰减成分可以忽略。2010年C. P. Singh等人用飞秒激光脉冲研究了半导体掺杂玻璃RG850的非线性吸收,研究表明RG850在低光强下表现为饱和吸收,在高光强下表现为反饱和吸收特性。2015年该研究小组又证实了在RG850的非线性吸收中包含双光子吸收和载流子吸收<sup>[5]</sup>。2012年Azniuk研究了 $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ 纳米晶掺杂的硼酸盐玻璃的X射线照射下的光学吸收谱,观察到了吸收边的蓝移和光谱中限制相关特性的漂白现象<sup>[6]</sup>。总结起来,VI族Cd类纳米晶掺杂玻璃材料的非线性吸收性质大部分来源于双光子吸收。然而到目前为止还没有完全清楚VI族Cd类纳米晶掺杂玻璃滤波片的非线性吸收与激发波长的依赖关系以及激发后载流子的动力学过程。文中使用飞秒激光脉冲通过Z扫描技术和泵浦探测技术研究了滤波片 $\text{CdS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ 纳米晶体掺杂的硼酸盐玻璃(RG665)的非线性吸收特性。证实了RG665的非线性吸收主要来自双光子吸收以及双光子吸收诱导的激发态吸收,同时得到了RG665的双光子吸收系数和激发态吸收截面的大小,以及导带中电子的寿命。

## 1 样品合成及Z-扫描和泵浦探测技术

实验中进行测试的样品是 $\text{CdS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ 纳米晶掺杂玻璃光学滤波片,该滤波片在红光以及红外波段具有较高的透过率,简称RG665。RG665滤波片中Se和S的粒子数目比为0.8:0.2, $\text{CdS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ 纳米晶体的粒径大小为6.5 nm,合成方法参见参考文献[7]。实验所用样品厚度是2 mm。样品RG665的透射光谱如图1所示,从图中可以看到RG665对于波长小于650 nm的光的透过率几乎为0,对于波长大于700 nm的光透过率接近90%。

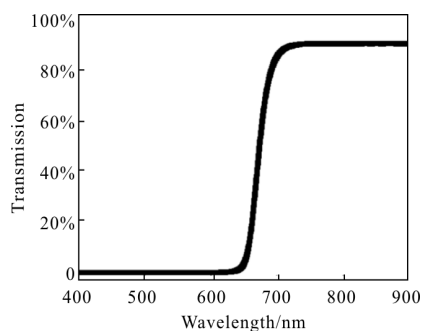


图 1 样品 RG665 的透射光谱

Fig.1 Transmission spectrum of RG665

Z 扫描实验和泵浦探测实验中所用激光光源是美国相干公司生产的飞秒激光器。该激光器输出激光中心波长为 800 nm, 脉冲宽度约为 130 fs (半高全宽), 重复频率 1 000 Hz 的高斯形激光脉冲。Z 扫描技术是测量材料非线性光学特性的比较简单的手段, 其光路及原理见参考文献[8]。文中仅进行了开孔 Z 扫描实验, 研究了 RG665 的非线性吸收特性。实验所用透镜焦距为 15 cm, 焦点处束腰半径约为 18  $\mu\text{m}$ , 实验中样品沿着光束传播的方向每移动 0.3 mm 光电探头记录一次数据。记录样品在不同位置处透过样品后的能量, 归一化后得到 Z-Scan 实验结果。

泵浦探测实验中, 泵浦光与探测光路中分别插入半波片调节两束光偏振方向互相垂直。另外, 泵浦光与探测光分别用衰减片调节光强比为 10:1, 然后两束光分别经焦距为 20 cm 和 10 cm 的透镜聚焦在样品上, 且探测光焦点从泵浦光焦点中心穿过。透过样品后泵浦光被挡住, 探测光进入能量计探头, 再通过锁相放大器被计算机采集。泵浦光和探测光之间的时间延迟由插入在泵浦光路中的光学延迟线引入。测量过程中样品竖直固定在移动平台上。

## 2 结果分析与讨论

分别在 20、35、50、65  $\text{GW}/\text{cm}^2$  四个光强下进行了样品的开孔 Z 扫描实验, 实验结果如图 2 所示。从图中可以看到, 样品在 800 nm 波长激光激发下表现为反饱和吸收特性, 并且在 20~65  $\text{GW}/\text{cm}^2$  激发光强的范围内, 开孔 Z 扫描曲线零点位置(透过率曲线的谷)随着激发光强增大变得越来越深。图 2 中

实线是用双光子吸收及其诱导激发态吸收理论拟合曲线<sup>[9]</sup>, 拟合公式将在后面介绍。从图中可以看出在激发光强小于 50  $\text{GW}/\text{cm}^2$  时, 理论结果和实验结果拟合地很好。在激发光强 65  $\text{GW}/\text{cm}^2$  下, 横坐标在零点两侧 3~10 mm 范围内, 焦点附近理论曲线比实验结果略窄。原因可能是在高光强下非线性吸收出现了饱和, 也可能有其他高阶效应出现。

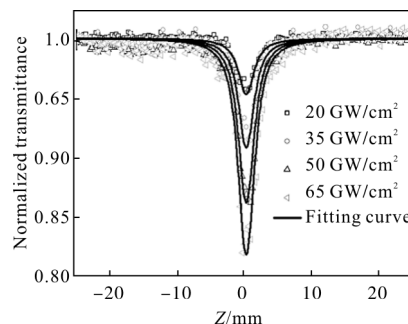


图 2 800 nm 飞秒激光激发的 RG665 开孔 Z 扫描实验结果

Fig.2 Open-aperture Z-scan curves for RG665 at 800 nm

femtosecond excitation

为了进一步分析样品 RG665 在 800 nm 飞秒脉冲作用下非线性吸收机制, 进行了泵浦探测实验, 实验结果如图 3 所示。图 3 中方形、圆形、上三角和下三角点线分别是泵浦光强为 8.11、28.61、47.89、69.18  $\text{GW}/\text{cm}^2$  时的泵浦探测实验数据, 黑色实线是理论拟合曲线。从图 3 中可以看出样品 RG665 在 800 nm 波长下的泵浦探测实验结果由三部分组成。第一部分是时间零点左右延迟时间处在零点几皮秒内的超快速的上升和下降部分。第二部分是泵浦探测曲线中延迟时间处在零点几皮秒到 5 ps 之间的这部分, 在这部分中, 明显可见泵浦探测曲线出现了一

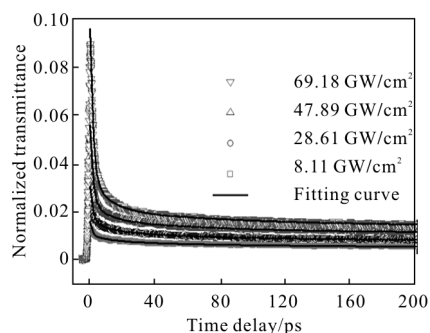


图 3 样品 RG665 在不同泵浦光强下的泵浦探测结果

Fig.3 Pump-probe experimental results of RG665

at different intensities

个拐点,这个拐点也说明了一个衰减较慢过程的出现。第三部分是延迟时间大于 5 ps 的这部分,泵浦探测衰减曲线变得很缓慢,几乎是一条斜直线,也说明这是个相对较慢的过程。

为了定量分析泵浦探测实验结果中每一过程分的寿命,用三 e 指数方法拟合了泵浦探测实验结果,拟合结果如图 3 中黑色实线所示。三 e 指数表达式如公式(1)所示:

$$I(t)=A_0+A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}}+A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}+A_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} \quad (1)$$

三个过程在泵浦探测结果中的权重,  $\tau_1$ 、 $\tau_2$  和  $\tau_3$  分别是三个过程的寿命。通过拟合实验数据,得到三个寿命大约分别为  $\tau_1=0.5$  ps、 $\tau_2=13$  ps、 $\tau_3=210$  ps,这几个过程寿命与文献报道相近,说明文中测量的准确性<sup>[10]</sup>。

笔者认为  $\tau_1=0.5$  ps 寿命的过程是双光子吸收过程。因为双光子吸收过程是一个超快响应过程,相对于 130 fs 的激光脉冲,双光子吸收可以看成瞬态过程。理论上讲,双光子吸收的泵浦探测曲线宽度应该与激光脉冲自相关宽度相同。但是飞秒脉冲在经过样品 RG665 过程中,激光脉冲会被展宽。所以认为 0.5 ps 的过程是双光子吸收过程。 $\tau_2=13$  ps 的过程笔者认为粒子导带中低能态上的寿命。样品 RG665 在 800 nm 波长飞秒激光脉冲的作用下,价带中的电子通过双光子吸收(一个电子同时吸收两个光子能量)后跃迁至导带中一个低能态,这个低能态的能级相对于导带底的高度是二倍的光子能量与禁带宽度的差。电子在低能态上有两种可能性,一种可能性是继续吸收一个光子能量跃迁到高能态,即低能态的激发态吸收(三光子吸收);另一种可能性是弛豫回导带底。弛豫回导带底的电子也存在两种可能性,一种是吸收一个光子能量跃迁到高能态,这个过程称之为导带底的激发态吸收。另一种可能性是与价带中的空穴复合。相比于导带底上电子,低能态上电子寿命非常短,因此来自导带中低能态的激发态吸收可以忽略,激发态吸收主要是来自导带底的激发态吸收。因此认为  $\tau_2=13$  ps 的寿命是导带中低能态上电子的寿命, $\tau_3=210$  ps 的寿命是导带底电子的寿命。

激发态吸收可以认为是一种有效的三光子吸

收,因此开孔 Z 扫描实验中透过样品 RG665 后,光强的衰减可以写成如下表达式<sup>[9]</sup>。

$$\frac{dI}{dz'}=-\alpha I-\beta I^2-\gamma I^3 \quad (2)$$

式中: $z'$ 为激光在样品内的传播长度; $\alpha$ 为线性吸收系数; $\beta$ 为双光子吸收系数; $\gamma$ 为有效的三光子吸收系数。有效的三光子吸收系数和激发态吸收截面的关系可以表示为<sup>[11]</sup>:

$$\gamma=\frac{\sigma_e \beta \tau_e}{2 \hbar \omega} \quad (3)$$

式中: $\sigma_e$ 为激发态吸收截面; $\tau_e$ 为激发态寿命; $\hbar \omega$ 为单光子能量。激发态寿命是文中测得的导带底电子的寿命  $\tau_3=210$  ps。笔者在分析泵浦探测实验结果时已获得在四个光强下拟合开孔 Z 扫描实验结果。得到双光子吸收系数  $\beta=0.05$  cm/GW 激发态吸收截面为  $\sigma_e=3 \times 10^{-23}$  m<sup>2</sup>。

### 3 结 论

利用飞秒 Z 扫描和泵浦探测技术研究了 CdS<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> 纳米晶掺杂玻璃滤光片 RG665 在 130 fs 800 nm 波长脉冲作用下的非线性吸收特性。研究表明在 800 nm 波长下, RG665 的非线性吸收来源于双光子吸收及其诱导的激发态吸收。通过三 e 指数和双光子吸收及其诱导的激发态吸收理论拟合实验结果,得到了双光子吸收系数  $\beta=0.05$  cm/GW 和激发态吸收截面  $\sigma_e=3 \times 10^{-23}$  m<sup>2</sup>,并得到了 RG665 中导带中低能态上电子的寿命为 13 ps,导带底电子的寿命为 210 ps。表明 CdS<sub>0.2</sub>Se<sub>0.8</sub> 纳米晶体掺杂的玻璃是一种很好的非线性光学材料,可以用于光限幅、光信息处理等方面的应用。

### 参考文献:

- [1] Scott R, Achtstein A W, Prudnikau A, et al. Two photon absorption in II-VI semiconductors: The influence of dimensionality and size [J]. *Nano Lett*, 2015, 15: 4985-4992.
- [2] Baskoutas S, Terzis A F. Size-dependent band gap of colloidal quantum dots [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99: 013708.
- [3] Szeremeta J, Lamch L, Wawrzynczyk D, et al. Two-photon absorption and efficient encapsulation of near-infrared-emitting CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> quantum dots [J]. *Chemical Physics*,

- 2015, 456: 93–97.
- [4] Lupo F, Carbone L, ZavelaniRossi M, et al. Ultrafast electron–hole dynamics in core/shell CdSe/CdS dot/rod nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2009, 8(12): 4582–4587.
- [5] Singh C P, Bindra K S. Saturation and reverse saturable absorption in semiconductor doped glass and its application to parallel logic gates[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2015, 47: 3313–3321.
- [6] Prymak M V, Azhniuk Y M, Solomon A M, et al. Effect of X–ray irradiation on the optical absorption of CdSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> nanocrystals embedded in borosilicate glass [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, 81: 766–770.
- [7] Chai Z, Wu W, Kong D, et al. Size–dependent electronic decays and coherent phonon of CdSeTe quantum dots in glass matrix [J]. *Journal of Non–Crystalline Solids*, 2013, 382: 121–124.
- [8] Liaz S, Mahendru A, Sanderson D, et al. Sensitive Measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26 (4): 760–769.
- [9] Gu B, Ji W, Patil P S, et al. Two–photon–induced excited–state absorption: theory and experiment [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 091118.
- [10] Zhang F J, Zhang L M, Claus R O. Nonlinear differential ultrafast laser absorption spectroscopy observation of charge carrier dynamics of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanocrystal doped glasses [J]. *Smart Materials and Structures*, 2007, 16: 243–248.
- [11] Fakis M, Tsigaridas G, Polyzos I, et al. Intensity dependent nonlinear absorption of pyrylium chromophores[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 342: 155–161.