

•光电器件与材料•

CdZnSe量子点非线性光学性能研究

潘茂森¹, 赵明辉¹, 牟晓勇², 余大斌¹, 黄国畅¹, 赵大鹏¹, 张金花¹, 杜凯³

(1. 电子工程学院 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 合肥 230037;
2. 西安航天动力研究所, 西安 710100; 3. 73682部队, 江苏 徐州 221000)

摘要:介绍了Cd_xZn_{1-x}Se量子点的制备方法、形貌、组成以及表征,并对其进行非线性光学进行了研究。结果表明,Cd_xZn_{1-x}Se量子点呈现自散焦特性,具有良好的非线性性能,尤其,其光学非线性参数可通过化学组成进行调节。因此,Cd_xZn_{1-x}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: CdZnSe; 量子点; 非线性光学特性; 自散焦特性

中图分类号: O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-1255(2016)-05-0022-05

Research on Nonlinear Optical Property of CdZnSe Quantum Dots

PAN Mao-sen¹, ZHAO Ming-hui¹, MOU Xiao-yong², YU Da-bin¹, HUANG Guo-chang¹, ZHAO Da-peng¹, ZHANG Jin-hua¹, DU Kai¹

(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;
3. 73682 Army Unit, Xuzhou 221000, China)

Abstract: The preparation method, morphologies, composition and characterization of Cd_xZn_{1-x}Se quantum dots are introduced, and the nonlinear optical properties are researched. Research results show that the Cd_xZn_{1-x}Se quantum dots exhibit self defocusing property and have good nonlinear optical performance, particularly, their nonlinear optical parameters can be adjusted by controlling their chemical compositions. Thus, Cd_xZn_{1-x}Se quantum dots have potential applications in the fields such as laser protection and photoelectric switches.

Key words: CdZnSe; quantum dots; nonlinear optical properties; self defocusing property

量子点具有显著的量子效应,在太阳能电池^[1]、激光器^[2]、生物标记^[3]、非线性光学材料^[4]等领域具有广泛的应用价值。目前,三元量子点成为当前诸多领域共同关注的焦点,这是因为,与二元量子点相比,三元量子点的化学组成可调,可以通过化学组成调整获得更加优越的性能。

目前,三元量子点的研究仍然集中在可控合成和特性两个方面。三元量子点的合成可以借鉴纳米粒子的常用合成方法,如微乳液法^[5]、模板法^[6]、胶体化学法^[7-8]、溶剂热法^[9-10]、有机金属合成法^[11-12]等。虽然这些方法是合成三元量子点的常用技术途径,但是能够实现大量、可控合成的方法并不多见。另

一方面,关于三元量子点的特性研究主要集中在其荧光增强、能隙蓝移、激子增强等方面^[13-15],尤其是其非光学特性引起了人们的关注。

采用改进的“一锅煮”合成法^[16],成功地实现了Cd_xZn_{1-x}Se三元量子点的大量、可控合成,并在此基础上开展非线性光学特性研究。根据文献资料来看,尚未见类似研究的报道。

1 Cd_xZn_{1-x}Se量子点的制备

量子点的制备过程如下

(1)将一定量的Se粉和适量的油酰基吗啡啉加

入到容量为 25 ml 的烧杯中,在磁力搅拌的情况下加热至 140 °C 直到 Se 完全溶解于油酸基吗啡啉为止,随后冷却至 120 °C,获得 Se 前驱液,待用。

(2) 在一个容量为 25 ml 三颈瓶中加入与硒前驱物化学计量相同的 CdO 粉末和 ZnO 粉末,并同时加入适量的油酸和十八烯,在 N₂ 保护下持续搅拌,并将混合物加热至 250 °C 直至 CdO 粉末和 ZnO 粉末完全溶解为止,然后降温至 120 °C。将上述 Se 前驱液加入到三颈瓶中,在 N₂ 保护下缓慢加热到 140 °C,持续搅拌 1 h,随后快速升温至 210 °C,并在此温度下维持反应 10 min。

(3) 将上述三颈瓶中反应后的混合物倒入到装有 20 ml 甲苯的烧杯中,加入适量的甲醇析出深沉,并用离心机进行分离。

根据上述步骤操作,改变 Zn 和 Cd 的摩尔比,即可获得不同化学组分的 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点。

2 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点的组成与结构表征

图 1 为不同组分的 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点的 XRD 测试图谱。

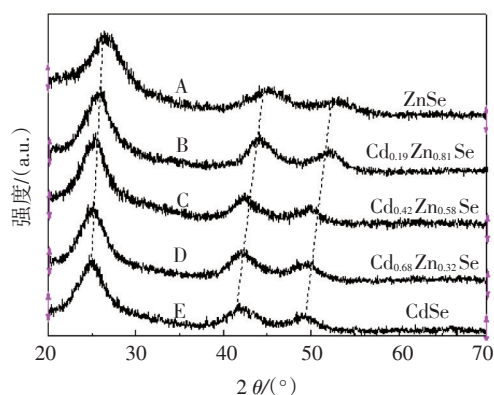


图 1 不同组分的 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点的 XRD 图谱
(A) ZnSe, (B) Cd_{0.19}Zn_{0.81}Se, (C) Cd_{0.42}Zn_{0.58}Se, (D) Cd_{0.68}Zn_{0.32}Se, (E) CdSe

图 1(A-E) 是所制备的 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点随 Cd/Zn 比例变化的 XRD 谱图。XRD 图谱中的三个最强衍射峰分别对应着 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点的 (111)、(220)、(311) 三个晶面。可以看出,随着 Cd 元素含量的增加,三个衍射峰逐步向小角度偏移。这是因为, Cd²⁺ 的半径大于 Zn²⁺ 的半径,随着 Cd 组分的增加,晶面间距逐渐增大,所以衍射峰的位置逐渐向

角度变小的方向偏移,这也说明产物是三元合金量子点^[16]。由 Deby-Scherrer 公式可计算出 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点平均尺寸为大约为 3.2 nm。

3 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点的形貌

图 2 是 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图片。

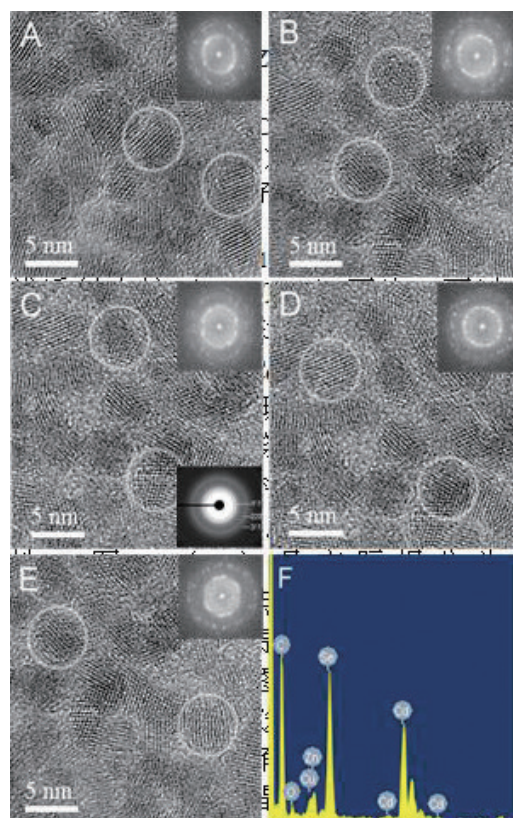


图 2 不同组分的 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点透射电镜图片
(A) ZnSe, (B) Cd_{0.19}Zn_{0.81}Se, (C) Cd_{0.42}Zn_{0.58}Se,
(D) Cd_{0.68}Zn_{0.32}Se, (E) CdSe;
(F) 为 Cd_{0.42}Zn_{0.58}Se 量子点的 EDS 图谱

由图 2 可以看出,量子点接近球形,平均半径约在 3 nm,小于 CdSe (4.9 nm) 和 ZnSe (4.5 nm) 的玻尔激子半径,即符合量子点的尺寸条件^[17]。另外,图片中清楚的二维晶格条纹表明,所获得的 Cd_xZn_{1-x}Se 量子点具有良好的结晶性。图 2(F) 是实际组分为 Cd_{0.42}Zn_{0.58}Se 量子点的 EDS 谱图,表明制备出的量子点是由 Cd、Zn 和 Se 三种元素构成。在图 2(A-E) 中,右上插图分别为圆圈选中区域傅里叶变换的衍射图样,所有样品都具有相似的衍射花样,说明晶体

结构相同。图2(C)的右下插图为选中区域电子衍射图片,由内向外的三个衍射环分别对应着量子点的(111)、(220)、(311)三个晶面,与XRD分析结果一致。

4 Cd_xZn_{1-x}Se量子点的吸收光谱

图3是不同组分的Cd_xZn_{1-x}Se量子点的紫外-可见光吸收图谱。

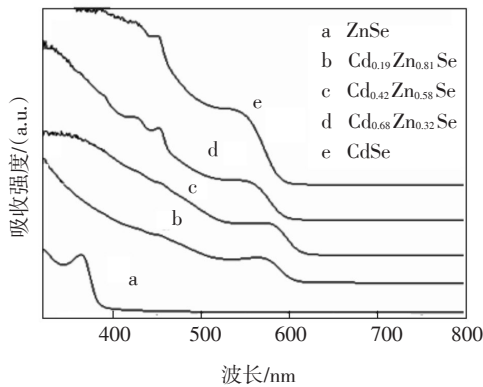


图3 不同组分Cd_xZn_{1-x}Se量子点溶解于甲苯中的紫外-可见光吸收图谱(a)ZnSe, (b)Cd_{0.19}Zn_{0.81}Se, (c)Cd_{0.42}Zn_{0.58}Se, (d)Cd_{0.68}Zn_{0.32}Se, (e)CdSe

可以看出,随着Cd组分的增加,量子点第一激子吸收峰明显红移,从370 nm红移到570 nm,随着量子点中Cd组分的增加。其根本原因是ZnSe的禁带宽度大于CdSe的禁带宽度,所以在三元量子点中,随着Cd组分的增加,合金量子点的禁带宽度逐渐减小,产生了吸收红移现象。

图4为Cd_xZn_{1-x}Se量子点hν和(αhν)²关系曲线。

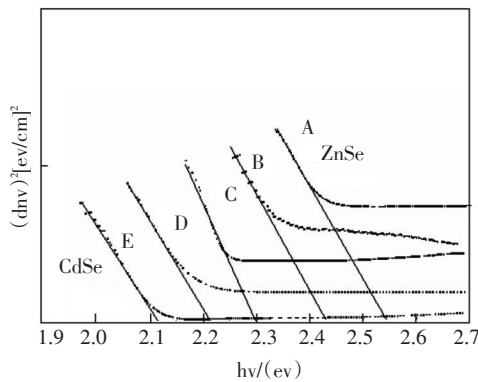
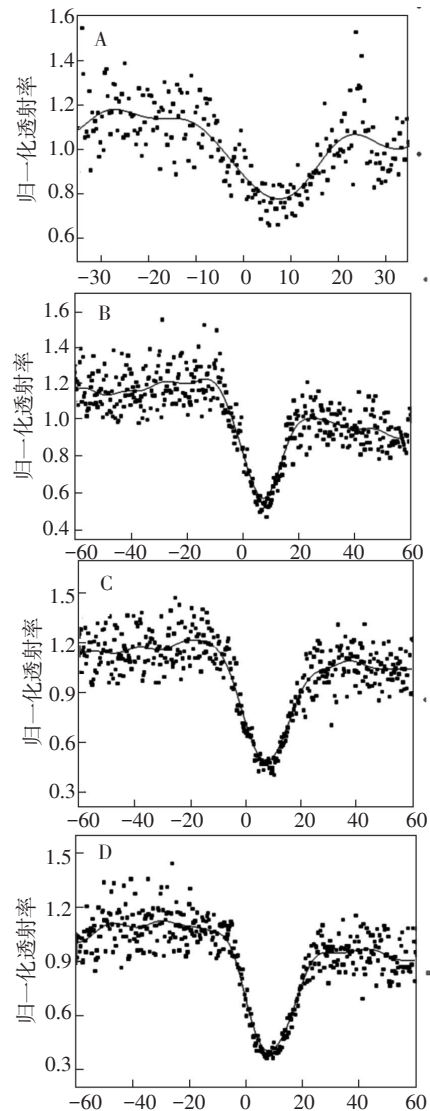


图4 Cd_xZn_{1-x}Se量子点hν和(αhν)²关系曲线 (A)ZnSe, (B)Cd_{0.19}Zn_{0.81}Se, (C)Cd_{0.42}Zn_{0.58}Se, (D)Cd_{0.68}Zn_{0.32}Se, (E)CdSe

根据图4中所得紫外-可见光吸收光谱数据,结合公式:(αhν)²=k(hν-E_g)²(其中,hν是入射光子能量;k是一常数;α是吸收系数;E_g是禁带宽度),可以计算不同组分的Cd_xZn_{1-x}Se量子点的禁带宽度^[18]。可以得出,ZnSe、Cd_{0.19}Zn_{0.81}Se、Cd_{0.42}Zn_{0.58}Se、Cd_{0.68}Zn_{0.32}Se和CdSe量子点的禁带宽度分别为2.54 eV、2.43 eV、2.30 eV、2.22 eV和2.12eV。这是因为,CdSe的禁带宽度要比ZnSe的禁带宽度窄,所以随着x的增加,Cd_xZn_{1-x}Se量子点禁带宽度随之逐渐减小,致使三元量子点的光谱特性与化学组分相关。

5 Cd_xZn_{1-x}Se量子点的非线性光学特性

图5是不同组分的Cd_xZn_{1-x}Se量子点开孔Z扫描归一化实验曲线。



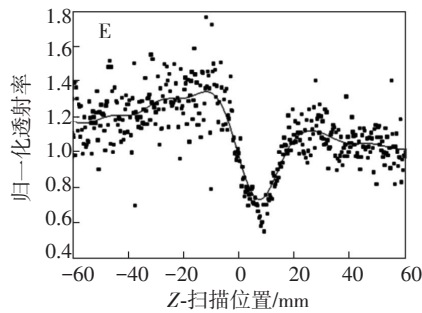


图5 不同组分 Cd_{1-x}Zn_xSe 量子点溶液开孔 Z 扫描归一化实验曲线(A)ZnSe, (B)Cd_{0.19}Zn_{0.81}Se, (C)Cd_{0.42}Zn_{0.58}Se, (D)Cd_{0.68}Zn_{0.32}Se, (E)CdSe

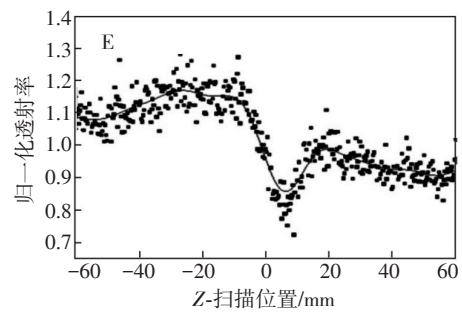


图6 不同 Cd_{1-x}Zn_xSe 量子点溶液 Z 扫描闭孔/开孔归一化实验曲线(A)ZnSe, (B)Cd_{0.19}Zn_{0.81}Se, (C)Cd_{0.42}Zn_{0.58}Se, (D)Cd_{0.68}Zn_{0.32}Se, (E)CdSe; 所测样品(A-E)和图1中的(A-E)分别对应

可以看出, 曲线是关于焦点对称的谷, 表明材料为反饱和吸收, 吸收系数为正^[18]。

图6是不同组分的 Cd_{1-x}Zn_xSe 量子点的闭孔/开孔 Z 扫描实验曲线。

可以看出, 曲线先峰后谷, 表明材料为自散焦介质, 折射系数为负^[18]。此外, 三元 Cd_{1-x}Zn_xSe 量子点的峰谷差要大于二元量子点 CdSe 和 ZnSe 量子点的峰谷差, 这说明所制备的三元 Cd_{1-x}Zn_xSe 量子点的非线性效应要强于二元 CdSe 和 ZnSe 量子点。

根据 Z 扫描实验数据, 可以计算 Cd_{1-x}Zn_xSe 量子点的非线性光学参数: 非线性吸收系数(β)、非线性折射率(n_2)和非线性极化率($\chi^{(3)}$)的值, 结果如表1所示。

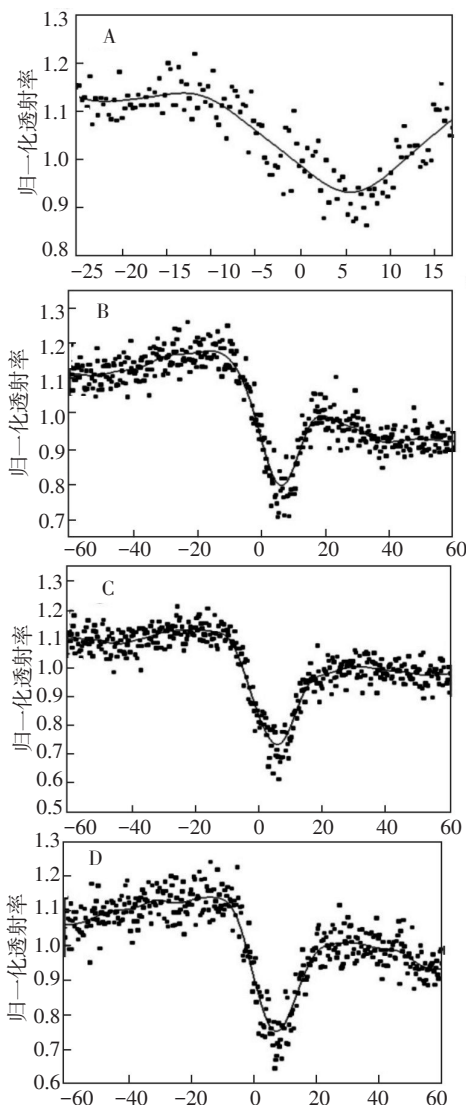
表1 Cd_{1-x}Zn_xSe 量子点的非线性折射率(n_2)、非线性吸收系数(β)和极化率($\chi^{(3)}$)的值

Cd _{1-x} Zn _x Se	$\beta/m/W$	n_2/esu	$Im(\chi^{(3)})$	$Re(\chi^{(3)})$	$\chi^{(3)}(esu)$
ZnSe	8.63×10^{-11}	-3.06×10^{-11}	4.37×10^{-20}	-1.02×10^{-19}	1.11×10^{-19}
Cd _{0.19} Zn _{0.81} Se	7.88×10^{-10}	-5.87×10^{-11}	3.99×10^{-19}	-1.96×10^{-19}	4.45×10^{-19}
Cd _{0.42} Zn _{0.58} Se	8.29×10^{-10}	-9.63×10^{-11}	4.29×10^{-19}	-3.21×10^{-19}	5.36×10^{-19}
Cd _{0.68} Zn _{0.32} Se	8.78×10^{-10}	-1.10×10^{-10}	4.44×10^{-19}	-3.67×10^{-19}	5.76×10^{-19}
CdSe	1.31×10^{-10}	-8.56×10^{-11}	6.63×10^{-20}	-2.86×10^{-19}	2.94×10^{-19}

可以看出, 三元 Cd_{1-x}Zn_xSe 量子点比二元量子点 CdSe 和 ZnSe 具有更大的非线性折射率和非线性极化率。三元组分的量子点的非线性参数随 Cd 组分的增加而逐渐增大, 表明了 Cd_{1-x}Zn_xSe 三元合金量子点随组分改变而变化的非线性光学性质。

6 结论

综上所述, 通过“一锅煮”方法合成了 Cd_{1-x}Zn_xSe 量子点, 通过调节 Cd 和 Zn 的摩尔投料比实现对目标产物化学组成的控制, Z 扫描实验表明, 材料为自



散焦介质,折射系数为负,且三元组分的量子点的非线性参数随Cd组分的增加而逐渐增大,表明了Cd_xZn_{1-x}Se三元合金量子点随组分改变而变化的非线性光学性质。通过进一步的器件化研究,Cd_xZn_{1-x}Se量子点可望作为新型光学材料,在激光防护等方面体现出重要应用价值。

参考文献

- [1] Senensson S, Hoffmann E, Nakpathomkun N. Nonlinear thermovoltage in quantum dots[J]. *New Journal of Physics*, 2013, 15: 105011.
- [2] Xu H X, Wang H L, Yan J Y, et al. Gain and linewidth enhancement factor of InAs/GaAs quantum-dot laser diodes [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36 (5):567-571.
- [3] Winter S, Zelinski M, Chauvat D. The second order nonlinear susceptibility of quantum confined semiconductors[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (11): 4558-4563.
- [4] Humbert C, Dahi A, Dalstein L, et al. Linear and nonlinear optical properties of functionalized CdSe quantum dots prepared by plasma sputtering and wet chemistry[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, (445): 69-75.
- [5] Mathew S, Saran AD, Bhardwa BS, et al. Size dependent optical properties of the CdSe- CdS core-shell quantum dots in the strong confinement regime[J]. *Journal of applied physics*, 2012, 111: 074312.
- [6] Li P, Overgaag K. Publisher note: variable orbital coupling in a two dimensional quantum-dot solid probed on a local scale[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 096-803.
- [7] Goncalves LF, Kanodarwala FK, Stride JA, et al. One-pot synthesis of CdS nanoparticles exhibiting quantum size effect prepared within a sol-gel derived ureasilicate matrix [J]. *Optical Materials*, 2013, 36: 186-190.
- [8] Sanz N, Baldeck P L, Ibanez A. Organic nanocrystals embedded in sol gel glasses for optical applications synthetic metals[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 28: 189-192.
- [9] Lianos P, Thomas JK. Cadmium sulfide of small dimensions produced inverted micelles[J]. *Chemical Physics Letters*, 1986, 125: 299-302.
- [10] Zhao D, He ZK, Chan WH, et al. Synthesis and characterization of high quality water soluble near infrared emitting CdTe/CdS quantum dots capped by N-acetyl cysteine via hydrothermal method[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 1293-1300.
- [11] Bai YJ, Liu ZG, Xu XG, et al. Preparation of InN nanocrystals by solvothermal method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 241: 189-192.
- [12] Shen FY, Que WX, Yin XT, et al. A facile method to synthesize high quality ZnS (Se) quantum dots for photoluminescence[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 9105-9110.
- [13] Bakker, Morten P, Ruytenberg, et al. Quantum dot nonlinearity through cavity-enhanced feedback with a charge memory[J]. *Physical Review*, 2015, 91(24): 241305.
- [14] Sun Q J, Wang Andrew Y, et al. Multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(12): 717-722.
- [15] Medintz I L, Uyeda H T, Goldman E, et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(6): 435-446.
- [16] Dabin Yu, Kai Du, ZHANG Jin-hua, et al. Composition-tunable nonlinear optical properties of alloy ternary Cd_{1-x}Se_xS_{1-x} (x =0-1) quantum dots [J]. *New J Chem*, 2014, 38: 5081.
- [17] 杜凯, 张金花, 王峰. II-VI族量子点的制备和非线性光学性质研究进展[J]. *材料导报*, 2013, 27: 38-42.
- [18] Du K, Mu X Y, Yu D B, et al. Synthesis and nonlinear optical properties of high quality ternary Cd_xPb_{1-x}Se quantum dots[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44 (5): 1549-1553.