·光电器件与材料·

Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA 量子点有机复合材料的制备与激光防护研究

黄国畅,陈加根,张金花,赵大鹏,赵明辉,成晓鹏,余大斌

(国防科技大学 脉冲功率激光技术国家重点实验室,合肥 230037)

摘要:由于独特的非线性光学特性,量子点在激光防护领域受到了广泛的关注。但是,量子点易团聚变质的特点,使得其在应用过程中非线性光学效应大打折扣。为解决该问题,研究了三元量子点有机高分子复合材料的制备方法,并在532 nm激光条件下使用Z扫描技术对制备的Cd,Zni_Se/PMMA量子点有机高分子材料进行了非线性光学性能研究。结果表明,以甲基丙烯酸甲酯为聚合物单体,过氧化苯甲酰为引发剂,采用改良的"共混法"成功制得了均一、稳定、透明的Cd,Zni_Se/PMMA量子点有机复合材料;其最佳三阶非线性吸收、三阶非线性折射系数分别达到了7.90×10⁻⁸ m/W 与-0.99×10⁻⁸ esu,非线性光学特性显著。因此,Cd,Zni_Se/PMMA量子点有机高分子复合材料在激光防护材料中具有重要的潜在应用价值。

关键词:三元量子点;有机高分子复合材料;非线性光学效应;激光防护
中图分类号:0614
文献标识码:A
文章编号:1673-1255(2017)-05-0039-06

Research on Fabrication and Laser Protection of Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA Quantum Dots Organic Composite

HUANG Guo-chang, CHEN Jia-gen , ZHANG Jin-hua, ZHAO Da-peng, ZHAO Ming-hui, CHENG Xiao-peng, YU Dabin

(State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, National University of Defense Technology, Hefei 230037, China)

Abstract: Due to the unique nonlinear optical properties, quantum dot draws an extensive attention in the field of laser protection. However, the nonlinear optical effect of quantum dots is greatly undermined by its feature of easy clustering and transmutation. To solve this problem, the method of fabricating the Cd_xZn_{1-x}Se/polymethylmethacry-late (PMMA) has been researched, and Z-scan technique has been used to conduct a research on the nonlinear optical properties of the fabricated Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA quantum dot organic polymer composite under a condition of 532 nm laser. The results show that with the Methyl methacrylate (MMA) as a polymer monomer, and Benzoyl peroxide (BPO) as an initiator, a uniform, stable and transparent Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA quantum dot organic glass has been successfully fabricated by using a modified blending method. The best three order nonlinear absorption and refraction coefficients are respectively achieved 7.90×10^{-8} m/W and -0.99×10^{-8} esu, and nonlinear properties is notable. Thus, the Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA quantum dot organic polymer composites have important and potential value in laser protection.

Key words: ternary quantum dots; organic polymer composite; nonlinear optical properties; laser protection

自 Maiman 制造第一台红宝石激光器后¹¹,人们 发现了激光巨大的应用价值,激光技术随即在各领 域得到了广泛的应用。量子点(quantum dots)作为 一种具有非线性光学特性的材料,在激光防护领域 拥有十分广泛的应用前景。量子点量子点又称为 半导体纳米颗粒,一般是由Ⅱ-Ⅵ或Ⅲ-Ⅴ族元素组

收稿日期:2017-09-11

作者简介:黄国畅(1992-),男,硕士研究生,主要从事光电功能材料的研究;余大斌(1964-),博士,教授,博士研究生导师,从事光电功能材料和 纳米材料研究.

成,其主要的量子效应可分为表面效应、量子尺寸 效应、量子限域效应、宏观量子隧穿效应等,被认为 是介于普通材料和单原子之间的理想材料^[27]。由 于这些独特的量子效应作用在量子点的非线性光 学性能上主要表现为其极化率的增加以及吸收系 数的增大,因此,这些系数的增加使得量子点与一 般材料相比具有更大的非线性光学参数,如1983 年,Jain等在CdSe_xS_{1-x}玻璃中发现了较大的非线性 光学极化率^[8];Du^[9]等发现CdPbSe双阴离子三元量 子点属于反饱和吸收;He 等^{10]}利用飞秒激光Z扫 描技术研究发现ZnO/ZnS/Ag核壳量子点的本征双 光子吸收截面约为4.3×10⁻⁴⁴cm⁴.s.photon⁻¹,比ZnO的 体材料增大了三个量级等。

与一元、二元量子点相比,三元量子点的优势 在于可根据材料所需品质任意调节化学组成比 例,从而在材料的性能设计上提供了更多的可能 性^[11],如 Du 等^[12]成功地对三元量子点的 CdSe_xS_{1-x}的 化学组成进行控制并发现随着 Se 组分的增加量子 点的非线性折射率从-3.06×10⁻¹¹ esu 增加到-8.56× 10⁻¹¹ esu,其非线性吸收系数从 8.63×10⁻¹¹ m/W 增加 到1.31×10⁻¹⁰ m/W。但是,由于量子点材料具有突出 的表面效应特征,易团聚变质,稳定性差,因此常将 其以溶液的形式储存。但是这种储存方式极大阻 碍了量子点的实际应用价值13。研究表明,将量子 点中加入有机高分子材料可以有效避免这一现象, 通过量子点与各组分的协同作用从而获得分散性 好、稳定性强且不易变质等优越性能^[14],如AiXicheng等对Fe₂O₃纳米晶包覆十二烷基苯磺酸钠,发 现其三阶非线性光学效应增强,响应时间变短¹⁵; Zhang等将铜量子点与钠硼硅玻璃复合,发现铜量 子点分散性好,复核后该材料非线性折射率得到较 大提升¹¹⁰等。因此,在合成Cd.ZnL-Se三元量子点的 基础上,采用改进"共混法"制备Cd_xZn_{1x}Se/PMMA量 子点有机复合材料,并通过Z扫描技术对其非线性 光学特性进行分析讨论。

1 CdxZn1-xSe/PMMA量子点有机复合材 料的制备

Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA量子点有机复合材料的制备 方法可大致分为两个部分,第一个部分为Cd_xZn_{1-x}Se 量子点的制备,采用的是"一锅煮法";第二步是在 第一步Cd_xZn_{1-x}Se量子点的合成后的基础上,将 Cd_xZn_{1-x}Se量子点与甲基丙烯酸甲酯(MMA)混合后 使其发生聚合反应,形成Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA,采用的 是"共混法"。

1.1 Cd_xZn_{1-x}Se 三元量子点的合成

Cd_vZn_{1-v}Se三元量子点的合成以Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se的合 成为例:在三口烧瓶中加入1.5 mmol的CdO与0.5 mmol的ZnO,并加入10ml油酸与10ml十八烯,在温 度220℃、充氮气的条件下进行加热搅拌,直到溶液 呈现金黄色透明无沉淀状态,停止加热,降温至 150 ℃;在另一烧杯中加入2 mmol Se 粉与 20 ml 的 N-油酸基-吗啡啉,150 ℃加热搅拌至Se溶解后倒入 之前三口烧瓶中,先是于150℃下加热搅拌30min, 让反应物质混合均匀,随后缓慢升温至220℃,并于 该温度下进行反应1.5 h,停止加热,迅速将三口烧 瓶中的混合液体倒入之前准备好的20ml甲苯溶液 中,滴加适量甲醇,获得量子点沉淀,将沉淀除杂、 离心分离后溶于甲苯,得到CdorsZnorsSe量子点甲苯 溶液。以此类推,可通过上述方法依次合成CdSe、 Cd075Zn025Se、Cd05Zn05Se、Cd025Zn075Se、ZnSe 量子点。 图1所示为 $Cd_{x}Zn_{x}Se(x=0~1)$ 系列产物的甲苯溶液 照片。



图 1 Cd_xZn_{1x}Se(x=0~1)系列产物的甲苯溶液照 片(从左到右依次为ZnSe、Cd₀₂₅Zn₀₇₅Se、 Cd₀₂₅Zn₀₅Se、Cd₀₇₅Zn₀₂₅Se、CdSe)

1.2 Cd₄Zn₁₋₄Se/PMMA有机复合材料的合成

在合成了基础原料 Cd0.75Zn0.25Se 甲苯溶液后,采 用"共混法",按照量子点甲苯溶液与甲基丙烯酸甲 酯体积比1:9的比例,在洁净的小玻璃瓶中加入0.3 ml的 Cd0.75Zn0.25Se 甲苯溶液和2.7 ml的甲基丙烯酸 甲酯(MMA)以及0.027 g的引发剂过氧化苯甲酰 (BPO),反应容器采用螺纹口密封小玻璃瓶,密封后 多次震荡,使得三者均匀混合,形成均一透明的溶 液后,放入水浴锅,先以 50 ℃条件下加热 15 min, 进行预聚;而后将水浴锅温度调节至 73 ℃,水浴加 热 2 h,最后升高温度至 100 ℃,继续加热 10 min,使 聚合反应趋于完全。敲碎瓶子,脱膜,抛光打磨,最 终得到厚度 3 mm 的 Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA 有机复合材 料镜片。同理,最终可制备出 CdSe/PMMA、 Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA、Cd_{0.25}Zn_{0.75}Se/ PMMA、ZnSe/PMMA,如图2所示。



图 2 从左到右依次为 CdSe/PMMA、Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA、 Cd_{0.5}Zn_{0.5}Se/PMMA、Cd_{0.25}Zn_{0.75}Se/PMMA、ZnSe/PMMA 有机复合材料镜片

2 Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA有机复合材料的非线 性光学特性研究

通过Z扫描测试,对制备的Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA有 机复合材料进行了非线性光学特性研究。

2.1 Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA的光限制效应分析

图 3 为 Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA 有机复合材料在相 同波长,入射激光能量弱与入射激光能量强照射下 的开孔 Z 扫描实验曲线对比图。当激光能量低时, 其光强小于材料非线性吸收的阈值,故未产生非线 性吸收效应,实验曲线近似为一条直线,入射激光 几乎完全透过(如图 3a 所示)。而在激光光强增大 后,可以明显发现,当材料在远离焦点的位置时,激 光能量仍较弱,材料的归一化透过率仍接近于1。 随着材料不断向焦点靠近,光束透过率迅速降低, 到达焦点位置时,激光能量最大,归一化透过率下 降到最小值,而在远离焦点后,随着光强减弱,激光 透过率又逐渐上升,整个曲线呈于焦点对称的抛物 线状。说明 Cd_{0.25}Zn_{0.75}Se/PMMA 的非线性吸收系数 随着激光能量的上升而逐渐上升,材料为反饱和吸 收(如图 3b 所示)。



(b)强能量激光入射时,材料开孔Z扫描实验曲线

图 3 Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA 量子点有机复合材料在相同波长、不同能量激光照射下的开孔 Z 扫描实验曲线

通过计算,可将不同入射能量激光照射下的材料非线性吸收系数计算出来,计算结果如表1所示。

表1 Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA有机复合材料在不同入射 能量激光照射下的非线性吸收系数

$I_0/W/m^2$	3.54×10 ¹¹	6.41×10 ¹¹	8.14×10 ¹¹	1.35×10 ¹²
β /m/W	0.96×10 ⁻⁸	6.75×10 ⁻⁸	7.17×10 ⁻⁸	8.33×10 ⁻⁸

数据表明,Cd0.75Zn0.25Se/PMMA有机复合材料在 激光光强达到一定程度时,会表现出优越的光限制 效应,阻止强激光的完全透过,起到了一定的激光 防护作用。

图4为相同量子点浓度的Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se量子点甲 苯溶液与Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA的开孔Z扫描实验对 比图。通过对比,发现聚合后Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA复 合材料的非线性吸收效应比Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se量子点甲 苯溶液更为显著。图中随着激光强度的逐渐增大, 其透过率开始降低,在最大光强位置处(焦点), Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA复合玻璃的归一化透过率约为 0.88,而Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se量子点甲苯溶液此时的归一化 透过率约为0.92,相对而言Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA复合 玻璃的非线性吸收效果更佳。



(a)Cd0.75Zn0.25Se量子点甲苯溶液的开孔Z扫描曲线



(b)Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA的开孔Z扫描曲线

图4 相同量子点浓度的Cd0.75Zn0.25Se量子点甲苯溶 液与Cd0.75Zn0.25Se/PMMA的开孔Z扫描实验对比图

2.2 Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA的非线性光学系数计算

通过对材料进行开孔/闭孔Z扫描测试,可以对 其非线性吸收值、非线性折射率以及非线性系数进 行计算。图5为不同阳离子配比的Cd_xZn_{1-x}Se/PM-MA量子点有机复合材料开孔/闭孔Z扫描归一化实 验曲线。



(a)CdSe/PMMA的开孔/闭孔Z扫描归一化曲线



(b)Cd0.75Zn0.25Se/PMMA的开孔/闭孔Z扫描归一化曲线



(c)Cd_{0.5}Zn_{0.5}Se/PMMA的开孔/闭孔Z扫描归一化曲线



(d)Cd_{0.25}Zn_{0.75}Se/PMMA的开孔/闭孔Z扫描归一化曲线



图 5 不同阳离子配比的 Cd₂Zn_{1-x}Se/PMMA 量子点 有机复合材料开孔/闭孔 Z 扫描归一化实验曲线 实验曲线表明,Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA量子点有机复 合材料开孔/闭孔Z扫描归一化实验曲线呈现出先 峰后谷的趋势,说明Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA复合材料是自 散焦材料,其折射系数为负值。在得到数据后,对测 试材料进行计算,计算公式如下所示

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

$$\Delta \phi = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) n_2 I_0 L_{\text{eff}} \tag{2}$$

$$\beta = \frac{A}{I_0 L_{\text{eff}}} \tag{3}$$

$$I_0 = \frac{4\sqrt{\ln 2}E}{\sqrt{\pi 3}\,\omega_0^2 \tau} \tag{4}$$

$$L_{\rm eff} = \frac{1 - T_s}{\alpha} \tag{5}$$

其中, $\Delta T_{p,v}$ 表示归一化透过率曲线峰值与峰谷之 差;S表示小孔对高斯光束的线性透过率; $|\Delta \phi|$ 代表 非线性折射中非线性相移; λ 代表激光波长; L_{eff} 代 表样品厚度;E代表激光脉冲能量; I_0 代表激光束在 焦点处功率密度; τ 代表激光脉宽; ω_0 代表激光束腰 半径; T_s 代表样品线性透过率; α 代表线性吸收系 数; β 代表非线性吸收系数。

计算最后得到的结果如表2所示。

表2	不同化学组成的Cd _x Zn _{1-x} Se/PMMA(x=0~1)量子点有机玻璃的非线性吸收系数
	(B) 非线性折射率(n_{0})和三阶非线性极化率($v^{(3)}$)

	•		, c		
Cd _x Zn _{1-x} Se/PMMA	β /m/W	n_2 /esu	$Im/\chi^{(3)}$	$Re/\chi^{\scriptscriptstyle (3)}$	$\chi^{\scriptscriptstyle (3)}(\mathrm{esu})$
CdSe/PMMA	1.18×10 ⁻⁸	-7.70×10 ⁻⁹	5.97×10 ⁻¹⁸	-2.57×10 ⁻¹⁷	2.65×10 ⁻¹⁷
Cd _{0.75} Zn _{0.25} Se/PMMA	7.90×10 ⁻⁸	-0.99×10 ⁻⁸	3.99×10 ⁻¹⁷	-3.30×10 ⁻¹⁷	5.18×10 ⁻¹⁷
Cd _{0.5} Zn _{0.5} Se/PMMA	7.46×10 ⁻⁸	-8.67×10 ⁻⁹	3.86×10 ⁻¹⁷	-2.89×10^{-17}	4.82×10 ⁻¹⁷
Cd _{0.25} Zn _{0.75} Se/PMMA	7.10×10 ⁻⁸	-5.28×10 ⁻⁹	3.59×10 ⁻¹⁷	-1.76×10 ⁻¹⁷	4.01×10 ⁻¹⁷
ZnSe/PMMA	7.77×10 ⁻⁹	-2.75×10 ⁻⁹	3.93×10 ⁻¹⁸	-0.92×10 ⁻¹⁷	0.99×10 ⁻¹⁷

表2表明,Cd_sZn_{1-s}Se/PMMA量子点有机复合材料的非线性效应良好,其非线性吸收数值最高可达到10⁻⁸量级,最高非线性折射数值可达到10⁻⁸量级, 其中以Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA双阳离子三元量子点有 机玻璃的非线性光学效应最为出色。从计算数据 可知,相对于CdSe/PMMA、ZnSe/PMMA二元量子点 有机复合材料而言,Cd_sZn_{1-s}Se/PMMA三元量子点有 机复合材料的非线性系数更大,可高出约2~4倍。

3 结 论

通过改进的"共混法"制备了 Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA 量子点有机复合材料,该材料中量子点分散均匀, 大大加强材料机械强度,有效解决了量子点的团聚 变质问题。Z扫描实验表明,Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA量子 点有机复合材料非线性光学性能优越,材料为反饱 和吸收、自散焦介质,其中以 Cd_{0.75}Zn_{0.25}Se/PMMA最 佳,其非线性吸收值与非线性折射率分别达到了 7.90×10⁻⁸ m/W 与-0.99×10⁻⁸ esu。通过对比,得知 Cd_xZn_{1-x}Se/PMMA 三元量子点有机复合材料比 Cd_xZn_{1-x}Se量子点甲苯溶液、CdSe/PMMA、ZnSe/PMMA 二元量子点有机复合材料具有更强的非线性效应。实验表明,通过选择合适的量子点浓度、化学配比和聚合温度梯度,即可制备出透明度高、非线性光学性能佳的Cd_aZn_{La}Se/PMMA 三元量子点有机复合材料镜片。

参考文献

- Harel E, Rupich S M, Schaller R D. Measurement of electronic splitting in PbS quantum dots by two-dimensional nonlinear spectroscopy[J]. Physical Review B, 2012, 86 (7): 075412.
- [2] HAREL E, RUPICH S M, SCHALLER R D. Measurement of electronic splitting in PbS quantum dots by two-dimensional nonlinear spectroscopy[J]. Physical Review B, 2012, 86(7): 075412.
- [3] Nie Z H, Petukhova A, Kumacheva E. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles[J]. Nature Nanotech, 2010, 5 (1):15-25.
- [4] NIE Z H, PETUKHOVA A, KUMACHEVA E. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles[J]. Nature Nanotech,

2010, 5(1): 15-25.

- [5] 张粉英,张勇.非线性光学效应及其应用[J].物理与工程,2004,14(2):35-39.
- [6] 杜凯.高品质三元量子点的制备与非线性光学性能研 究[D]. 合肥:解放军电子工程学院,2014.
- [7] ELLINGSON R J, BEARD M C, JHONSON. Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots[J]. Nano Letters, 2014, 5(5): 865-871.
- [8] GARLAND J C, TANNER D B. Electrical transport and optic properties of inhomogeneous media AIP conf[J]. Proc, 1978: 40.
- [9] DU K, MU X Y, YU D B, et al. Synthesis and non-lineary optical properties of high quality tenary Cd,Pb₁₋,Se quantum dots[J]. Infrated and Laser Engineering, 2015, 44(5): 1549-1553.
- [10] HE J, LIU S Y, ZHONG M Z, et al. Two-photon Absorption in ZnO/ZnS core-shell quantum dots[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2015, 36(2): 250.
- [11] MA Guo-hong, SUN Wan-xin, TANG Sing-hai, et al. Size

and dielectric dependence of the third-order nonlinear optical response of Au nano-crystals embedded in matrices[J]. Opt Lett, 2002, 27(12): 1043-1045.

- [12] 杜凯,王峰,张金花,等.高品质三元CdSeasSas量子点的 控制合成和非线性光学性能研究[J].材料导报,2014, 28(23):214.
- [13] WEI S, SAMPATHI J, GUO Z, et al. Nanoporous PMMAquantum dots nanocomposite fibers toward biomedical applications[J]. Polymer, 2011, 52: 5817-5829.
- [14] AI Xi-cheng, FEI H Sh, YANG Y Q. Polar enhancement of the nonlinear optical properties of Fe₂O₃ microcrystallites[J]. J Luminescence, 1994(60):364-367.
- [15] AI Xi-cheng, FEI H Sh, YANG Y Q. Polar enhancement of the nonlinear optical properties of Fe₂O₃ microcrystallites[J]. J Luminescence, 1994(60):364-367.
- [16] ZHONG J S, XIANG W D, ZHAO H J. Synthesis, characterization and third-order nonlinear optical properties of copper quantum dots embedded in sodium borosilicate glass [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 537: 269.

(上接第4页)

- [6] 张良,刘红霞.长波红外连续变焦光学系统的设计[J]. 红外与激光工程,2011,40(7):1279-1281.
- [7] 贾星蕊,李训牛,王海洋,等.大变倍比长波红外连续变 焦光学系统设计[J]. 红外技术,2012,34(8):463-466.
- [8] 程伟宁. 中长波共孔径光学系统设计[J]. 光电技术应

(上接第31页)

A, 2012, 391(3):834-842.

- [28] WANG S G, YAO H X, ZHENG S. A novel criterion for cluster synchronization of complex dynamical networks with coupling time-varying delays[J]. Commun Nonlinear Sci Numer Simul, 2012, 17(7):2997-3004.
- [29] Lü L, LI Y, FAN X, et al. Outer synchronization between uncertain complex networks based on back stepping design [J]. Nonlinear Dyn, 2013, 73(1-2):767-773.
- [30] LENG H, WU Z Y. Cluster synchronization of community network with distributed time delays via impulsive control [J]. Chinese Physics B, 2016, 15(11):159-166.

用,2016,31(3):1-3.

- [9] 陶纯堪.变焦距光学系统设计[M].北京:国防工业出版 社,1988:153-163.
- [10] 陈卫宁,杨洪涛,刘伟,等.变焦凸轮曲线的优化设计方法[J]. 红外与激光工程,2014,43(5):1535-1539.
- [31] FAN H, ZHAO Y, FENG J. Cluster synchronization in non-linearly coupled impulsive networks with non-identical nodes and time-varying delays[J]. Let Control Theory & Applications, 2016, 10(7):762-771.
- [32] DONG H, YE D, FENG J, et al. Almost sure cluster synchronization of Markovian switching complex networks with stochastic noise via decentralized adaptive pinning control[J]. Nonlinear Dynamics, 2017, 87(2):727-739.
- [33] WANG Y, MA Z, CAO J, et al. Adaptive cluster synchronization in directed networks with nonidentical nonlinear dynamics[J]. Complexity, 2016, 21:380-387.