

CdTe 和 CdS 量子点的非线性特性对比

常 存,隋净蓉,常 青*,张东帅

(黑龙江大学 电子工程学院,黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要:应用 Top-hat Z-scan 技术在波长为 532 nm,脉宽为 190 fs 激光脉冲下研究了 CdTe 和 CdS 量子点的光学非线性吸收和非线性折射特性。实验结果表明:在飞秒激光脉冲作用下,CdTe 量子点的非线性吸收表现为饱和吸收,CdS 量子点表现为反饱和吸收。CdTe 量子点的非线性折射表现为自散焦,CdS 量子点表现为自聚焦。尺寸分别为 2.6、2.4 nm 的 CdTe 量子点和 CdS 量子点的非线性吸收系数分别为 -9.26×10^{-14} 、 0.78×10^{-14} m/W,非线性折射率系数分别为 -0.86×10^{-20} 、 1.46×10^{-20} m²/W,三阶非线性极化率分别为 2.72×10^{-15} 、 1.36×10^{-15} esu。表明相近尺寸下不同材料的镉类半导体量子点的光学非线性吸收和非线性折射特性不同,并对其机理进行分析。

关键词:三阶光学非线性; CdTe; CdS; Top-hat Z-scan

中图分类号: O437 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201847.0306004

Comparison of nonlinear properties of CdTe and CdS quantum dots

Chang Cun, Sui Jingrong, Chang Qing*, Zhang Dongshuai

(Institute of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: The optical nonlinear absorption and nonlinear refraction properties of CdTe and CdS quantum dots (QDs) were investigated by Top-hat Z-scan technique. The experimental condition of Top-hat Z-scan was at a wavelength of 532 nm and a pulse width of 190 fs. Under the the action of femtosecond laser pulses, the experimental results show that the nonlinear absorption of CdTe QDs is saturable absorption and the nonlinear absorption of CdS QDs behave as reverse saturable absorption. The nonlinear refraction of CdTe QDs self-defocusing, and CdS QDs show self-focusing. The nonlinear absorption coefficients of CdTe QDs and CdS QDs with dimensions of 2.6 nm and 2.4 nm are -9.26×10^{-14} m/W, 0.78×10^{-14} m/W, respectively, and the nonlinear refractive index coefficients are -0.86×10^{-20} m²/W, 1.46×10^{-20} m²/W, respectively, and the third-order nonlinear polarizabilities are 2.72×10^{-15} esu and 1.36×10^{-15} esu, respectively. It was shown that the optical nonlinear absorption and nonlinear refraction of cadmium semiconductor QDs with different materials under the similar sizes are different. Based on the experimental results, the mechanism was analyzed.

Key words: third-order optical nonlinearity; CdTe; CdS; Top-hat Z-scan

收稿日期:2017-10-10; 修订日期:2017-11-20

基金项目:国家自然科学基金(51372072)

作者简介:常存(1966-),男,教授,硕士,主要从事光电检测方面的研究。Email:changcun@hlju.edu.cn

通讯作者:常青(1970-),女,教授,博士,主要从事纳米材料的光学非线性特性研究。Email:1992005@hlju.edu.cn

0 引言

作为现代光学研究者们研究的重点学科,非线性光学的主要内容是研究激光与材料作用产生的非线性效应。早期的非线性测量方法包括四波混频法、光束畸变法、椭圆偏振法以及干涉法^[1]等。这些方法在早期非线性光学特性的探索研究具有关键作用,但都存在些许缺点。1989年 M.sheik-Bahae 研究出来的 Z-scan 技术,已经成为光学研究者们研究材料光学非线性特性的重要方法之一。该技术可以通过单光束测量光路,对材料的非线性折射率和非线性吸收系数进行有效测量,光路简单且灵敏度高,其简捷性和准确性大大超越了其他的测量手段,成为了研究非线性光学中最为重要的方法之一。传统 Z-scan 描对高斯光束的要求较高,对实验所需的条件要求较为苛刻,因此降低了其测量的可信度,与传统的 Z-scan 描技术相比 Top-hat 光束 Z-scan 描技术具有更高的灵敏度和广泛的应用领域。Top-hat Z-scan 技术利用 Top-hat 光作为光源,对原始光束质量要求比较低,研究非线性特性时灵敏度提高 2.5 倍^[2]。

量子点 (Quantum dots, QDs) 指三个维度都是纳米量级,粒径在 1~10 nm 的半导体纳米晶体 (Nanocrystals, NCs),还会被叫做“人造原子”^[3]。半导体加工到纳米尺寸后,材料则会显示出优异的性能。半导体量子点特殊的非线性特性,使其能广泛应用于光学、电学等^[4-5]方面,尤其是在激光防护、光电子器件、生物工程的生产等^[6-7]方面充分发挥了其独特的非线性特性。其中 CdTe 半导体量子点、CdS 半导体量子点因其独特的量子限域效应等特性,在光电子和生物化学等^[8]领域一直是相关研究的热点。与镉类体相材料相比,镉类半导体量子点具有量子尺寸效应、量子限域效应、表面效应等特性^[9]。尤其是镉类半导体量子点独特的量子限域效应,使其广泛的应用在太阳能电池、传感器器件、激光防护等方面^[10-11]。

文中利用 Top-hat Z-scan 技术,在波长为 532 nm,脉宽是 190 fs 下研究了 CdTe 量子点以及 CdS 量子点的三阶光学非线性吸收与非线性折射特性。测得了材料的非线性吸收系数 β , 非线性折射率系数

n_2 和三阶光学非线性极化率 $\chi^{(3)}$, 并对其非线性机制进行了分析。

1 理论分析

Top-hat Z-scan 实验是测量材料的非线性吸收系数和非线性折射率系数的大小以及判定正负的技术手段。该技术可以通过单光束测量光路,对材料的非线性吸收系数和非线性折射率进行有效测量,光路简单且灵敏度高,其简捷性和准确性大大超越了其他的测量手段,成为了研究非线性光学中最为重要的方法之一,实验原理图如图 1 所示。焦点($z=0$)

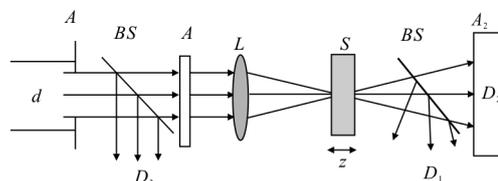


图 1 Top-hat Z-scan 实验装置

Fig.1 Experiment setup of Top-hat Z-scan

附近处的聚焦 Top-hat 光束的场分布通过洛梅尔方程得到。如果透镜 L 前面的小孔 A_1 直径为 d , 透镜的焦距为 f , 那么 Top-hat 光焦点的艾里斑半径为 $1.22 \lambda F$, 其中 $F=fd$ 。定义聚焦的 Top-hat 光束的束腰为 $\omega_0 = \lambda f$, 瑞利长度为 $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ 。焦平面的场分布为^[12]:

$$E(r, z=0) = \sqrt{\frac{\pi n_0 P}{4 \omega_0^2} \frac{2 J_1(\pi r / \omega_0)}{\pi r / \omega_0}} \quad (1)$$

式中: r 为垂直于 z 轴的坐标; z 为样品的位置; P 为 Top-hat 光束的功率; λ 是激光束的波长; J_1 是一阶贝塞尔函数。 $I(r, z) = |E(r, z)|^2$ 为光强。由于样品的非线性, 其相位变化产生光强的变化。假如样品的厚度 L 远小于瑞利长度 z_0 , 那么样品的后表面的光场分布为:

$$E_e(r, z) = E(r, z) \exp[ikL_{\text{eff}} n_2 |E(r, z)|^2] \quad (2)$$

式中: $k=2\pi/\lambda$ 为波矢, 样品的有效厚度为 $L_{\text{eff}}=(1-e^{-\alpha})/\alpha$, α 为线性吸收系数, 样品在焦点($z=0$), $\Phi_0 = kL_{\text{eff}} n_2 I_0$ 是 $r=0$ 处非线性相移, I_0 为焦点处的轴上光强。

为简化分析, 假设距离样品 D 处的小孔 A_2 远离于焦点。菲涅耳数远小于 1 时, 远场的场分布与样品后表面光电场的菲涅耳衍射成比例。由此可以直接计算得到小孔 A_2 处的场强分布。

为了通过透过率的峰谷差 T_{pv} 得到的 n_2 值, 需

要知道 Φ_0, T_{pv} 和远场小孔的线性透过率 S 的关系。 S 为低光强下通过 A_2 的光功率与小孔平面上总的光功率的比值。经验公式为:

$$\Phi_0 = 2.7 \tanh^{-1} \left(\frac{T_{pv}}{2.8(1-S)^{1.14}} \right) \quad (3)$$

公式(3)在 $S < 1$ 和 $|\Phi_0| < \pi$ 时的精确结果小于 1%。只要知道 Φ_0 就能通过 $n_2 = \Phi_0 / kL_{\text{eff}}I_0$ 计算 n_2 的值。

开孔的透过率取一级近似为:

$$T(z) = 1 - \frac{q_0(z, 0)}{2\sqrt{2}} \quad (4)$$

式中; $q_0(z, 0) = \beta I_0 L_{\text{eff}}(1 + \chi^2)$, 当 β 不是很大时,

$$\beta = \frac{z^{3/2}[1 - T(0)]}{T(0)L_{\text{eff}}} \quad (5)$$

式中: $T(0)$ 为 $z=0$ 处的开孔透过率。

$\chi^{(3)}$ 表达式为:

$$|\chi^{(3)}| = \left[(\text{Re}(\chi^{(3)}))^2 + (\text{Im}(\chi^{(3)}))^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu}) = \frac{cn_0^2}{720\pi} \cdot n_2 \quad (7)$$

$$\text{Im}\chi^{(3)}(\text{esu}) = \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c \lambda}{2\pi} \cdot \beta \times \frac{9}{4\pi} \times 10^8 \quad (8)$$

2 样品与实验

2.1 样品

CdTe 量子点: 在去离子水中加入 40 mg 硼氢化钠和 15 mg 碲粉, 用高纯氮气将反应体系脱氧、保护, 一定时间后得到碲化氢钠 (NaHTe)。称取 86.5 mg 氯化镉加入 295 mL 去离子水并加入一定量的稳定剂巯基乙酸 (TGA), 搅拌下用氢氧化钠溶液调节上述混和液的 pH 值到 10, 用高纯氮气将该溶液在密闭体系中脱氧、保护, 然后在适当的搅拌速度下, 向该溶液中加入一定量的新制 NaHTe 溶液, 加热到 100 °C, 冷凝回流 2 h, 得到 CdTe 量子点的水溶液。

CdS 量子点: 磁力搅拌下, 将 50 mL 硫脲溶液缓慢滴加到 50 mL 醋酸镉溶液中, 形成无色透明溶液, 搅拌 30 min 后, 将此溶液在 100 °C 下烘干约 10 h, 得到 Cd (CS (NH₂)₂)₂ (CH₃COO)₂ 络合物前体, 颜色为淡黄色固体, 然后再将样品置于马弗炉中在 300 °C 焙烧 0.5 h, 生成 CdS, 其余均为气相产物。产物再用无水乙醇和去离子水各洗涤两次, 放入 100 °C 烘箱中烘 10 h, 研磨后得到 CdS, 融入去离子水, 得到

CdS 量子点的水溶液。

CdTe 量子点和 CdS 量子点的紫外-可见吸收谱如图 2、3 所示。

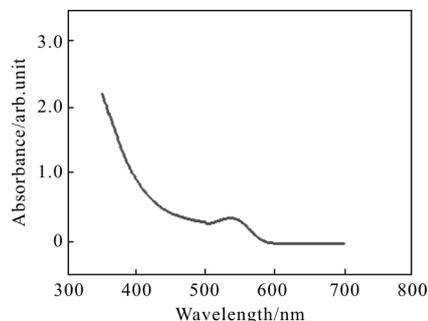


图 2 CdTe 量子点的紫外-可见吸收谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectrum of CdTe quantum dots

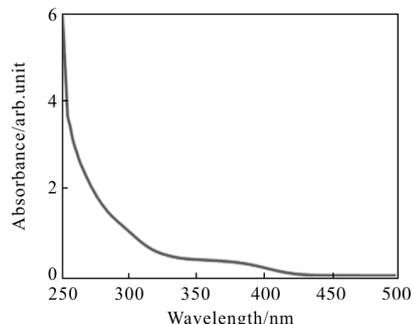


图 3 CdS 量子点的紫外-可见吸收谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectrum of CdS quantum dots

2.2 实验

应用 Top-hat Z-scan 技术测量样品的非线性吸收与非线性折射特性, 实验光路如图 1 所示。入射光由 Light Conversion 公司 Pharos 锁模 Yb:KGW 激光器提供, 实验波长是 532 nm, 脉宽是 190 fs, 束腰半径是 11.4 μm, 实验重复频率是 10 Hz, 能量是 70 nJ。光源通过扩束系统后, 用直径 $d=8$ mm 的小孔 A_1 产生 Top-hat 光。然后通过透镜 L 会聚, 焦距 $f=400$ mm。把样品放到样品池内, CdTe 量子点和 CdS 量子点透过率分别为 79% 和 90%, 将样品池放在一个微动平台上, 由计算机所控制在透镜 L 的焦点附近沿着 Z 轴移动, 小孔 A_2 透过率为 0.2, D_1 测量的是非线性吸收特性, D_2 测量的是非线性折射特性, D_3 探测的是激光脉冲的能量波动。

为了去掉溶剂对材料的非线性影响, 做了溶剂水在飞秒激光脉冲作用下开孔和闭孔 Z-scan 实验, 实验结果分别如图 4、5 所示。

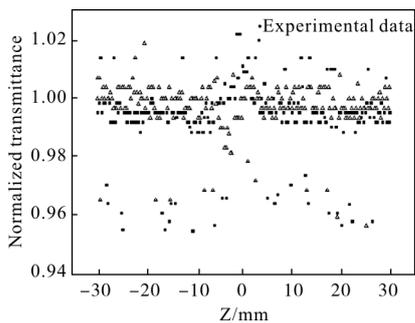


图 4 水的开孔 Z-scan 归一化透过率曲线
Fig.4 Normalized transmittance of open aperture
Z-scan on water

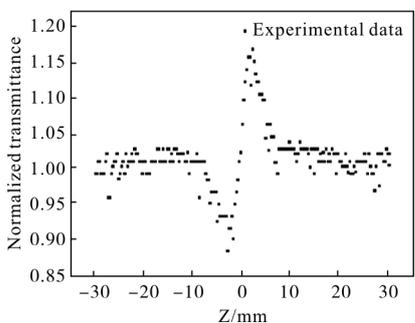


图 5 水的闭孔 Z-scan 归一化透过率曲线
Fig.5 Normalized transmittance of closed aperture
Z-scan on water

在相同实验条件下，测量 CdTe 量子点和 CdS 量子点的飞秒非线性吸收特性，得到归一化非线性吸收曲线分别如图 6 和图 7 所示。

将实验装置中 D_2 探测器采集到的数据进行归一化处理，得到 CdTe 量子点和 CdS 量子点非线性折射特性的归一化实验结果曲线为图 8 和图 9 所示。

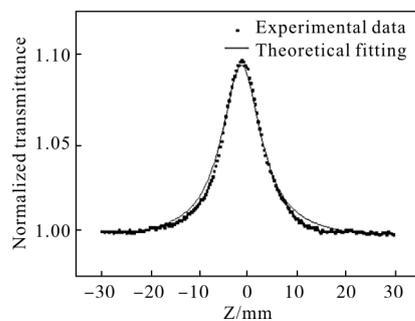


图 6 CdTe 量子点开孔 Z-scan 归一化透过率曲线
Fig.6 Normalized transmittance of open aperture
Z-scan on CdTe QDs

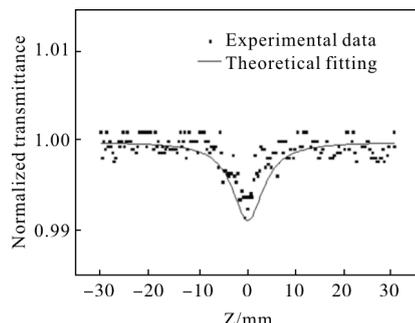


图 7 CdS 量子点开孔 Z-scan 归一化透过率曲线
Fig.7 Normalized transmittance of open aperture
Z-scan on CdS QDs

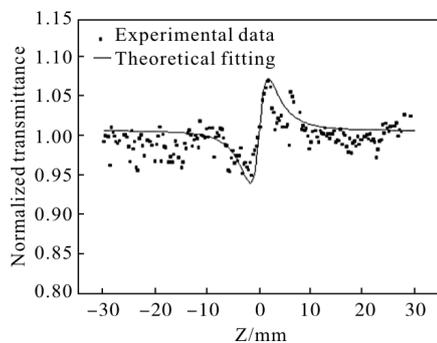


图 8 CdTe 量子点闭孔 Z-scan 归一化透过率曲线
Fig.8 Normalized transmittance of closed aperture
Z-scan on CdTe QDs

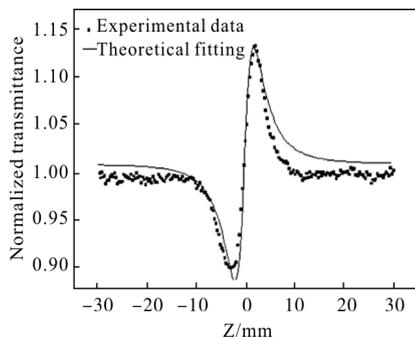


图 9 CdS 量子点闭孔 Z-scan 归一化透过率曲线
Fig.9 Normalized transmittance of closed aperture
Z-scan on CdS QDs

3 实验结果分析

根据紫外-可见吸收谱图 2 和图 3,可以看出光谱中都出现了明显的吸收峰,说明了量子点的导带和价带出现了能级分立,并且得到的纳米粒子尺寸分布比较均一。CdTe 量子点和 CdS 量子点的第一吸收峰分别为 538、380 nm。根据参考文献[13]研究的量子点粒子尺寸与第一吸收峰的关系,可推断

出文中的 CdTe 量子点和的 CdS 量子点粒子尺寸分别为 2.6、2.4 nm。

量子点的禁带宽度根据公式(9)可以算出:

$$E=hv=6.626 \times 10^{-34} \times (3.0 \times 10^8 / \lambda) \quad (9)$$

式中: E 的单位是 J; λ 为起峰处的波长, 单位为 m。1 eV = 1.60×10^{-19} J, 当以 nm 为单位时, 上式可表示为:

$$E=1242.375/\lambda \quad (10)$$

波长为 532 nm 时, 对应的一个光子的能量为 2.33 eV。根据紫外-可见吸收谱图 1~2 可以算出 CdTe 量子点和 CdS 量子点的带宽分别为 2.31 eV, 3.27 eV。所以, CdTe 量子点为单光子吸收。CdS 量子点的禁带宽度(E_g)满足 $E < E_g < 2E$, 因此 CdS 量子点的非线性吸收为双光子吸收。

图 6 和图 7 所示的 CdTe 量子点和 CdS 量子点开孔 Z-scan 数据的实验曲线可以看出, 在飞秒激光脉冲作用下, CdTe 量子点非线性吸收曲线是一个峰, 为饱和吸收; CdS 量子点开孔 Z-scan 曲线是一个谷, 是反饱和和吸收。

图 8 和图 9 所示的 CdTe 量子点和 CdS 量子点的闭孔 Z-scan 结果曲线可看出, CdTe 量子点曲线表现为谷-峰, 形状表现为自聚焦光学效应, 归一化透过率的峰谷差为 0.09。但是当考虑到溶剂效应时, 溶剂的非线性折射结果大于其溶液的结果, 可以说明 CdTe 量子点的非线性折射是自散焦, 非线性折射率为负。CdS 量子点非线性折射曲线表现是先谷后峰, 说明为自聚焦, 非线性折射率为正。

对开孔 Z-scan 结果理论拟合, 得到 CdTe、CdS 量子点的非线性吸收系数。对闭孔 Z-scan 结果理论拟合, 得到 CdTe、CdS 量子点的非线性折射率系数。飞秒激光脉冲作用下 CdTe 与 CdS 量子点的非线性特性进行对比研究, 如表 1 所示。可以看出, 在飞秒

表 1 飞秒激光脉冲作用下, 不同尺寸 CdTe 量子点与 CdS 量子点的光学非线性特性对比

Tab.1 Comparison of nonlinear properties of the different size CdTe QDs and CdS quantum dots under the fs laser pulses

Quantum/nm	$\beta/m \cdot W^{-1}$	$n_2/m \cdot W^{-1}$	$\chi^{(3)}/esu$
CdTe ₁ (2.6)	-9.26×10^{-14}	-0.86×10^{-20}	2.72×10^{-15}
CdTe ₃ (2.4)	0.76×10^{-14}	1.46×10^{-20}	1.11×10^{-15}

激光脉冲作用下尺寸相近的 CdTe 与 CdS 量子点的非线性吸收符号相反, 非线性折射符号相反。

4 结论

文中采用 Top-hat Z-scan 实验方法, 在 190 fs 脉冲、波长为 532 nm 条件下, 分析得出 CdTe 量子点的非线性吸收为饱和吸收, 非线性吸收系数为 -9.26×10^{-14} m/W, 来源于单光子吸收。CdS 量子点的非线性吸收为反饱和和吸收, 非线性吸收系数为 0.78×10^{-14} m/W, 来源于双光子吸收。CdTe 量子点的非线性折射表现为自散焦, 非线性折射率系数为 -0.86×10^{-20} m²/W, 非线性折射率为负。CdS 量子点非线性折射表现为自聚焦, 非线性折射率系数为 1.46×10^{-20} m²/W 非线性折射率为正。表明不同材料的镉类半导体量子点非线性特性的不同。未来的主要的工作是针对于非线性光学材料的选择与优化方面。非线性光学方面的主要研究方向是开发具有高空间、时间和频谱分辨率的三阶非线性光学测量技术。

参考文献:

- [1] Mclean D G, Sutherland R L, Brant M C. Nonlinear absorption study of a C60-toluene solution [J]. *Optics Letters*, 1993, 18(11): 858- 860.
- [2] Zhao W, Palffy-Muhoray P. Z-scan measurement of using Top-hat beams[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(6): 673-675.
- [3] Yuan Xi, Zheng Jinju, Li Haibo, et al. Temperature-dependent photoluminescence properties of Mn-doped ZnSe quantum dots [J]. *Chinese Optics*, 2015, 8(5): 806-813. (in Chinese)
袁曦, 郑金桔, 李海波, 等. Mn 掺杂 ZnSe 量子点变温发光性质研究[J]. *中国光学*, 2015, 8(5): 806-813.
- [4] Sabaeian M, Shahzadeh M, Farbod M. Electric field-induced nonlinearity enhancement in strained semi-spheroid-shaped quantum dots coupled to wetting layer [J]. *AIP Advances*, 2014, 4(12): 217402.
- [5] Du Kai, Mu Xiaoyong, Yu Dabin, 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. (in Chinese)
杜凯, 牟晓勇, 余大斌, 等. 高品质三元 Cd_xPb_{1-x}Se 量子点的制备与非线性光学性能研究 [J]. *红外与激光工程*,

- 2015, 44(5): 1549–1553.
- [6] Sharma D, Malik B P, Gaur A. Two and four photon absorption and nonlinear refraction in undoped, chromium doped and copper doped ZnS quantum dots [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 87(12): 163–170.
- [7] Zuo Yangping, Lu Wenzhuang, Zhang Shengbin, et al. Design and fabrication of diamond/V₂O₅ films in continuous laser protection [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(8): 2491–2495. (in Chinese)
左杨平, 卢文壮, 张圣斌, 等. 面向激光防护应用的金刚石/V₂O₅ 膜系设计与制备 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(8): 2491–2495.
- [8] Li Xiongjun, Han Fuzhong, Li Dongsheng, et al. Study of CdTe/ZnS composite passivation layer effect on the performance of LW HgCdTe device [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(9): 0904001. (in Chinese)
李雄军, 韩福忠, 李东升, 等. CdTe/ZnS 复合钝化层对长波碲镉汞器件性能的影响研究 [J]. 红外与激光工程, 2016, 45(9): 0904001.
- [9] Kumbhakar P. Observation of nonlinear optical effects in some semiconductor quantum dots materials using Nd:YAG laser radiation [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2011, 19 (2): 228–236. (in Chinese)
Kumbhakar P. 半导体量子点材料在 Nd:YAG 激光辐照下的非线性光学效应[J]. 光学 精密工程, 2011, 19(2): 228–236.
- [10] Wang Siwen, Guo Lihong, Zhao Shuai, et al. Experiments of high-power CO₂ laser disturbance to far-field HgCdTe detectors[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2010, 18 (4): 798–804. (in Chinese)
王思雯, 郭立红, 赵帅, 等. 高功率 CO₂ 激光对远场 HgCdTe 探测器的干扰实验[J]. 光学 精密工程, 2010, 18(4): 798–804.
- [11] Li Chong, Xie Jijiang, Pan Qikun, et al. Progress of midinfrared optical parametric oscillator [J]. *Chinese Optics*, 2016, 9(6): 615–624. (in Chinese)
李充, 谢冀江, 潘其坤, 等. 中红外光学参量振荡器技术进展[J]. 中国光学, 2016, 9(6): 615–624.
- [12] Wang Wei, Yang Junyi, Yu Fang. Sensitivity-enhanced top-hat Z-scan by absorbing part of the incident light [C]//Proceedings of SPIE—the International Society for Optics and Photonics, 2014, 9297:10.1117/12.2073040.
- [13] Burda C, Chen Xiaobo, Narayanan R, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105: 1025–1102.