

半导体 PbS 纳米微粒的三阶非线性光学特性*

余保龙 顾玉宗 毛艳丽 郭立峻 符瑞生

(河南大学物理系, 开封 475001)

朱从善 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(1999 年 1 月 29 日收到, 1999 年 5 月 28 日收到修改稿)

用 Z-扫描技术, 以锁模 Nd:YAG 激光器发出的脉宽为 50 ps 激光作光源, 在 530 nm 和 1060 nm 波长光作用下, 研究了半导体 PbS 纳米微粒的非线性光学特性. 结果发现在 530 nm 激光作用下, 样品有饱和吸收现象, 而在 1060 nm 激光作用下, 双光子吸收出现, 同时还研究了 PbS 纳米微粒对这两种光的限幅特性.

PACC: 7320; 4265J

1 引 言

由于量子尺寸效应影响, 半导体纳米微粒具有增强的非线性光学响应, 在光信息存储及光通讯快速开关器件上显示出广泛的应用前景^[1, 2]. 对于纳米微粒 GaSe^[3], CdTe(CdSe)^[4]和 CdTe^[5]等, 实验上已经观察到了它们增强的三阶非线性效应和快速响应等特性. 半导体 PbS 在光电器件上应用十分广泛, 纳米尺寸的光学性质已有较多研究, 但在皮秒激光脉冲作用下的非线性光学性质研究未见报道. 本文用 Z-扫描技术研究了 PbS 纳米微粒的三阶非线性效应和光限幅特性, 实验用锁模 Nd:YAG 激光器发出的 50 ps 的脉冲作光源, 波长分别为 530 nm 和 1060 nm, 一切测量均在室温下进行. 研究结果表明, 当入射光子能量高于和低于吸收边时, 样品表现出明显不同非线性响应和光限幅特性, 并对 PbS 纳米微粒光限幅的物理机制进行了分析与讨论.

2 实 验

半导体 PbS 纳米微粒样品是用胶体化学的方法制备^[6, 7]. 取 2 ml 0.01 mol/L 的 Pb(NO₃)₂ 水溶液加到 100 ml 的 PVA (polyvinyl alcohol) 溶液中, 搅拌 5 min 后将 440 μl 的 H₂S 气体通入上述溶液, 在室温下持续 12 min, 在此过程中溶液变为黑色. 反应

完成后, 将反应产物静置一段时间以便将有机相从水中分离, 用蒸馏水多次冲洗有机相以净化反应产物, 将水排出后就得到了在 PVA 溶胶中的 PbS 纳米微粒. 通过透射电子显微镜 (TEM) 测得 PbS 纳米微粒的粒径小于 15 nm. 图 1(a) 为样品的吸收谱, 与体相 PbS 的吸收谱^[8]相比吸收带边蓝移. 从图 1(a) 中可以看到其吸收带边在 540 nm (约 2.30 eV), 吸收谱中较长的尾巴是由于尺寸分布和粒子的表面缺陷引起的. 图 1(b) 为室温下用 He-Ne 激光器的 632.8 nm 激发时样品的荧光光谱, 宽带中心位于 1100 nm, 半高宽为 200 nm, 这一荧光带以前未见报道, 可能产生于表面态的发射.

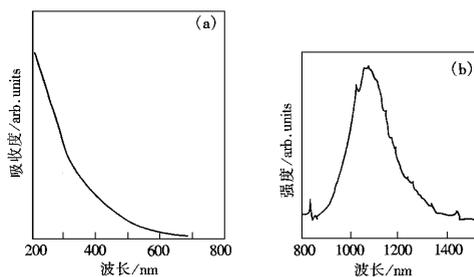


图 1 (a) PbS 纳米微粒溶胶的吸收光谱 (b) PbS 纳米微粒溶胶的荧光光谱

样品的三阶非线性极化系数 ($\chi^{(3)}$) 通过 Z-扫描技术测量^[9], 用锁模 Nd:YAG 激光器作为激发源,

* 河南省杰出青年基金 (批准号: 9807), 河南省自然科学基金 (批准号: 98405) 与国家自然科学基金 (批准号: 59572018) 资助的课题.

脉冲宽度为 50 ps, 重复频率为 1 Hz, 激发波长分别为 530 nm 和 1060 nm. 激光脉冲具有高斯空间分布, 聚焦透镜的焦距为 $f=20$ cm, 斑点大小 ω_0 分别为 $34 \mu\text{m}$ 和 $68 \mu\text{m}$, 衍射长度 z_0 满足 $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda \gg L$, 本文所用样品厚度 L 为 $70 \mu\text{m}$, 满足薄样品近似. 所研究样品放置于聚焦高斯光束的腰部附近, 沿光束传播方向移动, 同时在透镜的远场分别测量有小孔光阑和无小孔光阑时样品的透过率, 通过分束镜将一小部分入射光用光电二极管测量并监视入射光能量的变化.

3 结果与讨论

图 2 和图 3 分别为样品在有孔和无孔时的 Z-扫描曲线, 对应的激发光波长分别为 1060 nm 和 530 nm, 图中每个数据点为 10 次测量的平均值, 入射光的峰值强度为 $3 \text{ GW}/\text{cm}^2$. 从图中容易看出 (1) 在闭孔时样品的归一化透过率曲线先峰后谷(见图 2 (a) 和图 3 (a)), 表明非线性极化率的符号为负(自

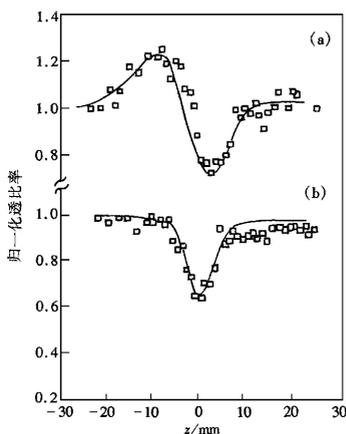


图 2 PbS 纳米微粒溶胶的 Z-扫描曲线 (a) $s < 1$ (b) $s = 1$, 激光波长为 1060 nm, 脉冲宽度为 50 ps

散焦) (2) 开孔时归一化透过率曲线(图 3 (b))的形状表明在 1060 nm 处存在非线性吸收(反饱和和吸收或双光子吸收), 但图 3 (b) 中的曲线的形状说明在 530 nm 处存在饱和吸收. 这些结果表明: 激发光波长不同, 样品具有不同的非线性响应(相应入射光能量 $\hbar\omega$ 从低于带边跨越到高于带边). 在同样的条件下测量了纯 PVA 的非线性, 没有得到非线性信号,

这表明图 2 和图 3 所测结果主要为 PbS 纳米微粒的贡献.

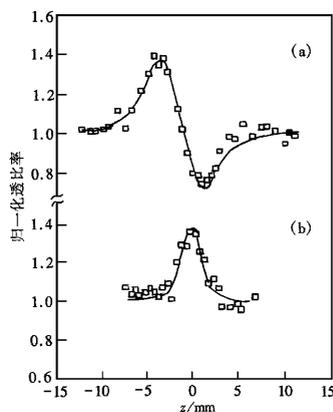


图 3 PbS 纳米微粒溶胶的 Z-扫描曲线 (a) $s < 1$, (b) $s = 1$, 激光波长为 530 nm, 脉冲宽度为 50 ps

由于量子尺寸效应和介电限域效应的影响, 在 PbS 纳米微粒表面将有大量的表面态出现, 成为电荷的捕获中心, 其能级结构如图 4 所示^[10, 11], 其中 v 和 c 分别为最高价带态和最低导带态, s 为表面态, 其寿命 $\sim 2 \text{ ns}$ ^[12]. 由于从 $v \rightarrow s$ 跃迁为偶极禁阻, 因而在 1060 nm 光作用下, 通过单光子吸收不能直接将电子激发到 s 态. 又由于 1060 nm 对应的入射光子能量为 1.17 eV, 远小于 PbS 纳米微粒的吸收带边 ($\sim 2.3 \text{ eV}$), 因此从 $v \rightarrow c$ 单电子跃迁不能发生. 上述分析表明, 在 1060 nm 光作用下, 无单光子吸收过程发生, s 态也无饱和现象, 因而在 1060 nm 光作用下, 样品的非线性吸收仅为双光子吸收, 该过程经由中间虚态 m 分两步完成, 双光子吸收系数 β 可以描述为^[10, 11]

$$\beta \propto \frac{1}{(E_{vc} - \hbar\omega)(E_{vm} - 2\hbar\omega - i\Gamma)}, \quad (1)$$

式中 Γ 为中间态宽度.

当入射光子能量接近于图 4 中能量差 E_{vc} 时, 对 540 nm 波长光表现出强共振吸收(见图 1), 而通过中间态的双光子共振吸收峰位于 1100 nm 处(见图 1 (a) 和图 3 (b)). 无孔时的归一化透过率(见图 2 (b))由下式决定^[9],

$$T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad |q_0(0)| < 1, \quad (2)$$

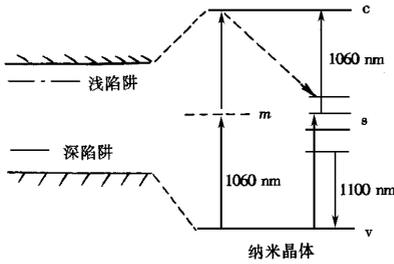


图 4 PbS 纳米微粒能级图

式中 $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z_0^2/z^2)$, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)] / \alpha$ 为样品有效厚度, α 为样品的线性吸收系数, z_0 为衍射长度, β 为双光子吸收系数, I_0 为入射光光强. β 值可由 (2) 式与测量数据拟合求得, 对 1060 nm 波长光 (图 2(b)) β 值为 45.7 cm/GW, (2) 式同样适用于饱和吸收的情况^[13], 用类似的方法可求得对 530 nm 的饱和吸收系数 β_s 为 -50 cm/GW. 由 β_s 我们可以得到饱和吸收强度^[13]为 $I_s = -\alpha / \beta_s = -40 \text{ mW/cm}^2$ (对于 530 nm $\alpha = 2 \text{ cm}^{-1}$), 饱和散射截面可估算为 $\alpha_s = \hbar\omega / 2\tau I_s = 9.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (这里 $\tau = 5 \text{ ps}$ 为 PbS 微粒的导带态寿命^[13]), 远大于 Fe_2O_3 纳米粒子的散射截面^[14].

闭孔 Z-扫描的归一化透过度由 (3) 式给出^[9],

$$T(z) = \frac{\int P_T(\Delta\Phi_0(t)) dt}{S \int P_T(t) dt}, \quad (3)$$

式中 $P_T(t) = \pi\omega_0 I(t) / 2$ 为瞬时输入功率, $S(0.08)$ 为孔的线性透过度.

非线性折射率 γ 由 (4) 式给出^[9],

$$\Delta T_{\text{pv}} = 0.40 \alpha (1 - s)^{0.25} |\Delta\Phi_0|, \quad (4)$$

$$\Delta\Phi_0 = (2\pi/\lambda) \gamma I_0 L_{\text{eff}}.$$

上式中 λ 为激光波长, ΔT_{pv} 为归一化透过度的峰谷差, $\Delta\Phi_0$ 为透镜的非线性相移. 在 (4) 式中排除了非线性吸收的影响, $\Delta\Phi_0$ 值可由 (3) 式与闭孔 Z-扫描数据的拟合求得, 之后由 (4) 式可求得 γ 值, 对 530 nm 和 1060 nm 波长的光其 γ 值分别为 $6.2 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ 和 $1.0 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$. 假定在所研究的体系中三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 起主要作用, 且其虚部主要来自双光子吸收或饱和吸收, 则由 γ 和 β 可得其实部 $\text{Re}\chi^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma$, 虚部 $\text{Im}\chi^{(3)} = (\lambda/2\pi) n_0^2 \epsilon_0 c \beta$, 其中 n_0 为样品的线性折射率, ϵ_0 为自由空

间介电常数, c 为光速. 对 1060 nm 和 530 nm 波长光, 实验测得 $\chi^{(3)}$ ($\chi^{(3)} = \text{Re}\chi^{(3)} + \text{Im}\chi^{(3)}$)^{1/2} 分别为 $1.1 \times 10^{-9} \text{ esu}$ 和 $7.3 \times 10^{-9} \text{ esu}$.

图 5 为室温下样品的光限幅特性曲线, 这里样品放置在 Z-扫描曲线谷的位置上. 入射光的强度由衰减器进行调节. 对 530 nm 波长光, 限幅曲线表现为亚线性且无恒定值; 而当入射光波长为 1060 nm 时, 输出能量显示出强烈的限幅行为, 且当入射能量高于和低于 $4 \mu\text{J}$ 时, 输出/输入能量的斜率显著不同, 说明样品对 1060 nm 波长光的限幅效果较好. 为了研究样品对 1060 nm 波长光的限幅起因, 我们还测量了不同入射光强时的非线性折射率 γ ^[14], 结果表明当用短脉冲 ($\sim 50 \text{ ps}$) 激发时, 不存在激发载流子的非线性, 即不存在吸收对光强的依赖关系. 因此, 样品对 1060 nm 的限幅主要是由于双光子吸收所致.

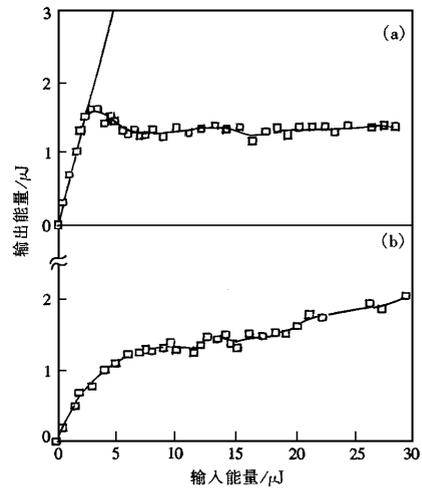


图 5 PbS 纳米微粒溶胶的光限制曲线 (a) 激光波长为 1060 nm (b) 激光波长为 530 nm

但对 530 nm 波长, 其限幅效应主要起源于非线性折射和饱和吸收. 已知 $\Delta n = \gamma I (1 + I/I_s)$ ^[15], 其中 I_s 为饱和吸收强度, 当 $I_s \rightarrow \infty$ 时 (无饱和吸收), 折射率的变化与光强的关系为 $\Delta n = \gamma I$, 此即前文提到的非线性折射效应. 由于 PbS 纳米微粒表面态的寿命 ($\sim 2 \text{ ns}$ ^[12]) 远长于导带态的寿命 ($\sim 5 \text{ ps}$ ^[14]), 表面态具有亚稳性质, 在强激光脉冲作用下, 大量电子将在表面态布居, 使 PbS 微粒体系达到饱和, 对本实验 $I_s = \sim 40 \text{ MW/cm}^2$. 因此样品对

530 nm 波长光的限幅, 是折射效应导致的强度减弱与饱和吸收导致的强度增强相互补偿, 于是表现为亚线型, 这种现象类似于 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 微晶掺杂玻璃的情形^[15]。另外, 对图 5(a), 当入射能量低于 4 μJ 时, 样品的线性透过率为 50%, 当入射能量超过该阈值能量时, 自散焦效应导致光束急剧散开, 此时光束的光斑大小远大于光阑的孔径, 因而透过率下降, 达到保护灵敏探测器的目的。

4 结 论

本文用 Z-扫描技术测量了 PVA 溶液中 PbS 纳米粒子在 530 nm 和 1060 nm 光作用下的三阶非线性极化率、饱和吸收系数和双光子吸收系数等光学参数, 观察到了饱和吸收现象与双光子吸收现象, 结果表明 PbS 纳米微粒是一种有前途的光子学材料。

- [1] R. K. Iain, R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*, **73**(1983) 647.
 [2] Y. Kondo, Y. Kuroiwa, N. Sugimoto, T. Manabe, S. Ito, T. Tokizaki, A. Nakamura, *J. Non-Crystal. Solids*, **196** 90(1996).
 [3] B. L. Justus, R. J. Tonucci, A. D. Berry, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992) 315.

- [4] D. Cotter, M. G. Burt, R. J. Manning, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992) 1200.
 [5] S. Ohtsuka, T. Koyama, K. Tsunetomo, H. Nagata, S. Tonaka, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992) 2953.
 [6] B. L. Yu, G. L. Zhang, W. J. Chen, *Acta Physica Sinica* (Overseas Edition), **5**(1996) 377.
 [7] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, *J. Chem. Phys.*, **67**(1987) 7315.
 [8] R. Daven, *Infrared Phys.*, **9**(1969) 141.
 [9] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**(1990) 760.
 [10] F. Z. Henari, K. Morgenstern, W. J. Blou, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995) 323.
 [11] Y. R. Shen, *The Principle of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984) p. 202.
 [12] K. S. Binda, S. M. Oak, K. C. Rostagi, *Opt. Commun.*, **124**(1996) 452.
 [13] L. Yang, R. Dorsinville, Q. Z. Wang, P. X. Ye, R. R. Alfano, R. Zamboni, C. Taliani, *Opt. Lett.*, **17**(1992) 323.
 [14] J. L. Macho, F. W. Wise, R. C. Patel, D. B. Tanner, *Phys. Rev.*, **B48**(1993) 2819.
 [15] 余保龙、朱从善、干福熹, *物理学报*, **46**(1997) 2394 [B. L. Yu, C. S. Zhu, F. X. Gan, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997) 2394 (in Chinese)].

THIRD NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR PbS NANOPARTICLES*

YU BAO-LONG GU YU-ZONG MO YAN-LI GUO LI-JUN FU RUI-SHENG

(Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475001)

ZHU CONG-SHAN GAN FU-XI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 29 January 1999; revised manuscript received 28 May 1999)

ABSTRACT

The nonlinear optical properties of PbS nanoparticles were studied by the Z-scan technique with 50 ps pulse width, 530 nm and 1060 nm wavelengths from a mode-locked Nd:YAG laser. It is found that the sample shows a saturation absorption at 530 nm and a two-photon absorption at 1060 nm. The optical limiting properties of PbS nanoparticles at these two wavelengths were also studied.

PACC: 7320; 4265J

* Project supported in part by the Outstanding Youth Foundation of Henan Province (Grant No. 9807), the Natural Science Foundation of Henan Province (Grant No. 98405) and by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59572018).