

CdSe 量子点的线性和非线性光学特性*

朱宝华¹⁾²⁾ 王芳芳¹⁾ 张 琨¹⁾ 马国宏³⁾ 顾玉宗¹⁾ 郭立俊^{1)†} 钱士雄⁴⁾

1) 河南大学光学与光电子技术研究所, 开封 475004)

2) 南京林业大学信息学院, 南京 210037)

3) 上海大学理学院, 上海 200444)

4) 复旦大学物理系, 上海 200433)

(2007 年 12 月 30 日收到, 2008 年 3 月 20 日收到修改稿)

主要从实验和理论两个方面, 探讨了强受限尺寸区域内不同尺寸对 CdSe 量子点线性和非线性光学性质的影响. 用吸收光谱研究了量子点尺寸与吸收峰之间的关系, 用皮秒 Z 扫描技术研究了共振和非共振情况下(激发光波长分别为 532 和 1064 nm), 尺寸与三阶非线性极化率之间的关系. 基于电子能量状态理论和局域场增强理论对量子点进行分析, 得到了 CdSe 不同尺寸的三阶非线性效应, 研究了尺寸对量子点非线性光学性质的影响. 结果表明, 由激发态粒子数布局改变和纳米颗粒增大引起的非线性共振增强效应相当, 二者共同作用使得三阶极化率增强 20 倍左右, 且用 532 nm 的共振频率激发 4.3 nm CdSe 量子点时, $\chi^{(3)}$ 具有最大值 2.0×10^{-11} esu.

关键词: CdSe 量子点, 三阶非线性, Z 扫描, 量子限域效应

PACC: 7320D, 4265J, 4250

1. 引 言

当半导体纳米微晶的尺寸与体相激子玻尔半径具有同一个量级时, 其线性和非线性光学性质表现出许多新异的物理和化学特性, 这种量子尺寸效应在光信息存储和光电子技术等方面有着广阔的应用前景, 吸引人们的广泛关注^[1-3]. 自纳米材料量子尺寸效应发现^[4-7]二十多年来, 人们制备了不同种类、不同尺寸的量子点, 从实验^[8-10]和理论^[11-14](电子能态理论和局域场增强理论)两个方面对其进行了研究. 大量研究表明量子尺寸效应的作用使得许多半导体量子点的三阶非线性极化率较体材料增强一个量级左右.

人们对半导体量子点的光学性质研究较多^[15, 16], 但对具有很好增强效果的 CdSe 量子点^[17-19]非线性的研究还很少, 对用皮秒激光脉冲的 Z 扫描技术测量强受限尺寸区域内 CdSe 量子点的光学非线性性质的研究及其理论计算尚不多见. 本文从实验和理论两个方面对纳米微晶的非线性光学性质进行了研究, 结果表明, 共振增强和较大的量子

点尺寸对非线性增强效应相当, 二者共同作用使得三阶极化率增强 20 倍左右, 且同一波长光探测尺寸为 4.3 nm 的 CdSe 量子点的三阶非线性极化率最大, 波长为 1064 nm 时达 2.9×10^{-12} esu, 为 532 nm 时达 2.0×10^{-11} esu.

2. 实 验

2.1. 样品制备

样品: CdSe 量子点是用胶体化学方法制备的. 首先在手套箱中加入 Se, 三辛基磷(TOP)和十八烯(ODE)配制硒溶液, 其次在氩气环境下将三口烧瓶的 CdO 和硬脂酸加热到 170 °C 使 CdO 完全反应, 并冷却至室温, 然后在冷却的三口烧瓶中加入十六胺(HAD)和 ODE, 加热至 280 °C 后迅速注入配好的 Se 粉溶液, 并调整温度为 260—270 °C, 在 1 s, 5 s, 10 s, 120 s, 38 min 时分别取样. 5 种量子点在紫外灯照射下的颜色分别为蓝色、绿色、黄色、橙色、红色, 分别标记为 CdSe 1 s, CdSe 5 s, CdSe 10 s, CdSe 120 s, CdSe 38 min.

* 国家自然科学基金(批准号: 60476001)和河南大学自然科学基金(批准号: 05ZDZR008)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: juneguo@henu.edu.cn

2.2. 吸收光谱和荧光光谱测量

吸收光谱测试是在英国 VARIAN 公司生产的 Cary5000 UV-VIS-NIR 分光光度计上完成的, 测量步长为 1 nm. 荧光谱仪为法国 Jobin Yvon 公司 Tau-3 型稳态-瞬态荧光光谱仪; 荧光测试条件: 室温, 以 450 W 的氙灯为激发光源, 激发光波长连续可调, 步长为 0.5 nm, 狭缝宽度为 5 nm.

2.3. Z 扫描测量

Z 扫描技术不但可以把非线性极化率的实部和虚部分开, 测出非线性折射率和非线性吸收系数的大小, 而且可以直接给出非线性折射率的符号, 另外还具有光路简单、实验方便、测量灵敏度高等优点, 其实验装置与文献 [20] 相同.

皮秒 Z 扫描实验采用 PY61-10 型连续锁模 Nd:YAG Continuum 激光器作为光源, 用 EMP2000 美国能量/功率计来监测能量的变化. Z 扫描曲线中每个数据点为测量 10 次的平均值, 实验中涉及到的常量列于表 1.

表 1 实验中所涉及的常量

λ/nm	ν/Hz	$2\omega_f/\text{nm}$	f/mm	$\omega_0/\mu\text{m}$	z_0/mm	τ/ps
1064	10	6	250	28.2	2.3	38
532	10	6	250	14.1	1.2	~28

由文献 [20] 可推导出介质的非线性折射率 n_2 与闭孔归一化 Z 扫描曲线峰谷差值 ΔT_{p-v} 与三阶极化率实部 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 之间的关系, 和介质的非线性吸收系数 β 与开孔归一化 Z 扫描曲线焦点处透过率 $T(z=0)$ 之间的关系分别为

$$n_2 = 2.941 \times 10^6 \lambda w_0^2 n_0 \tau \Delta T_{p-v} (EL_{\text{eff}} \chi(1-S))^{0.25}, \quad (1)$$

$$\text{Re}\chi^{(3)} = n_0 n_2 / 3\pi, \quad (2)$$

$$\beta = 2\sqrt{\chi(1-T(z=0))} \chi(1+z^2/z_0^2) I_0 I_{\text{eff}}, \quad (3)$$

$$\text{Im}\chi^{(3)} = cn_0^2 \lambda \beta / 480\pi^3, \quad (4)$$

$$\chi^{(3)} = [(\text{Re}\chi^{(3)})^2 + (\text{Im}\chi^{(3)})^2]^{1/2} \quad (5)$$

式中 λ 是激发波长, $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha L)) / \alpha$ 为样品的有效长度, 其中 α 为激光波长处样品的吸收系数, E 为脉冲能量, τ 为脉冲宽度, w_0 为束腰半径, n_0 为线性折射率, S 为小孔的线性透过率, $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$.

在非线性吸收可以忽略的情况下, 闭孔 Z 扫描

的归一化透过率 T 可简化表示为^[20]

$$T(z) = 1 + \frac{4 \Delta\Phi_0(z/z_0)}{(z^2/z_0^2 + 9) \chi(z^2/z_0^2 + 1)}, \quad (6)$$

式中 $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$, $\Delta\Phi_0$ 为入射光波在轴上焦点处相位变化的时间平均值, 由(6)式拟合实验曲线可以求得. 在非线性吸收存在的情况下, 开孔 Z 扫描的归一化透过率 T 可表示为^[20]

$$T(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^n}{(m+1)^{3/2}}, \quad (7)$$

式中

$$q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} (1 + z^2/z_0^2).$$

3. 结果与讨论

3.1. 线性光学特性

3.1.1. 吸收光谱

CdSe 量子点甲苯溶液的吸收光谱如图 1(a) 所示. 实验测量中已经扣除了溶剂的影响, 由于各图图形类似, 只给出 CdSe 5 s 的谱图. 光谱显示 5 种样品分别在 500, 530, 550, 570, 590 nm 处出现显著的激子受激吸收峰, 且随着抽取时间的增加, 激子吸收峰对应波长明显红移, 强度明显下降. 激子吸收峰位与抽取时间的关系如图 1(a) 中插图所示. 可以看出随着抽取时间的增加, 量子点吸收峰呈先快后慢的增加, 且以 120 s 的时间为转折点.

量子点吸收光谱较之体块材料有明显的蓝移, 这是由载流子量子限域效应产生的, 蓝移的能量 ΔE 与粒子半径 R 的关系由 Brus 公式^[10, 21]

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (8)$$

给出, 其中 m_e^* 和 m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量, ϵ 为介电常数. 已知 CdSe 体相材料的带隙为 1.7 eV, 由吸收谱和(8)式可计算出每种量子点的尺寸 R , 同时蓝移也可以由双曲线波段模型^[20] 计算得出. 两种计算结果显示 5 种量子点的半径分别约为 2.4, 2.8, 3.1, 3.5 和 4.3 nm, 均小于体相激子玻尔半径 5.6 nm, 属于强量子限域尺寸范围. 激子吸收峰位与量子尺寸 R 的关系如图 1(b) 所示. 随着尺寸 R 的增加, 量子点吸收峰位呈近似抛物线的先快后慢增加.

人们对半导体量子点奇特的光吸收特性进行了一些研究, 发出其显著激子吸收峰的出现和随量子点尺寸的增加而红移的现象是量子尺寸效应作用的

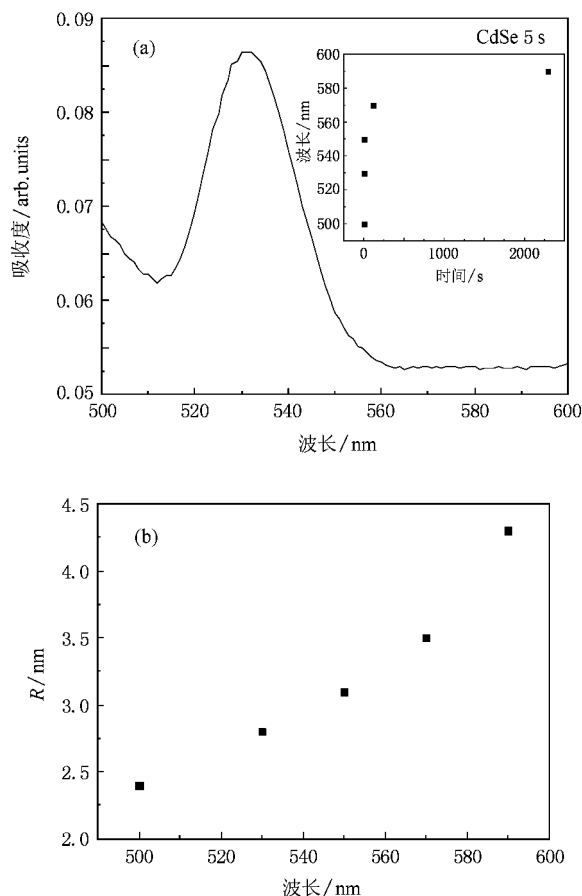


图1 CdSe 5 s 量子点的吸收光谱(a)和激子吸收峰(b)与量子点尺寸的关系图

结果^[21].当半导体的尺寸从三维方向减小到相应体材料的激子玻尔半径时,体系内的电子受界面势垒的限制作用增强,使得电子空穴被量子受限,导致半导体体材料的连续能带变成具有分子特性的分立能级结构,出现了新的跃迁规律,并且电子与空穴的能量随颗粒的尺寸变化,随着颗粒尺寸的减小吸收带蓝移,激子吸收跃迁的概率增大.吸收边附近存在的长尾可能是由于粒径尺寸分布和表面缺陷所致,而实验中所用的颗粒尺寸分布较为均匀,故仅有表面缺陷的影响.

3.1.2. 发射光谱

实验中测量了 CdSe 量子点的光致发光谱,激发波长为 300 nm 的谱图如图 2 所示.实验中测量的是 CdSe 甲苯溶液,结果中已经扣除了溶液的影响,由于各图图形类似,只给出 CdSe 5 s 的谱图.光谱显示 5 种样品分别在 506, 540, 558, 580, 595 nm 处出现强的荧光峰,且与吸收谱类似,随着抽取时间的增加,量子点尺寸逐渐增加,荧光峰强度明显下降,峰位明

显红移,呈先快后慢的增加,且以 120 s 的时间为转折点(见图 2 中插图所示).而且随着尺寸 R 的增加,量子点荧光峰的位置近似呈先快后慢的抛物线增加.半导体荧光峰的出现可能是激子发光、缺陷发光和杂质能级的发光引起的.激子发射一般位于吸收带边附近,而缺陷发射和杂质能级的发射较宽且有较大的 Stokes 位移.在图 2 所示的荧光光谱中,每种量子点的荧光峰均在相应的吸收带边附近,所以只对应于激子发射.

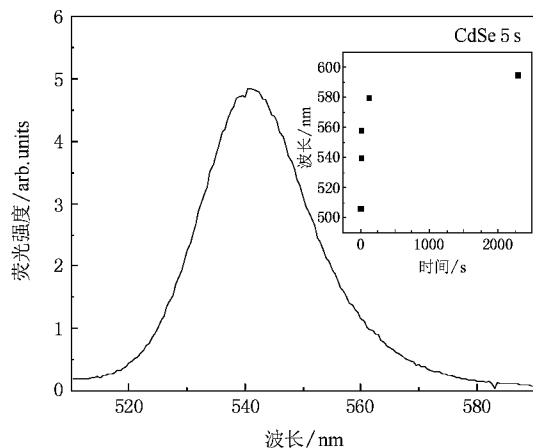


图2 CdSe 5 s 量子点的荧光光谱,插图为激子发射峰随抽取时间变化的关系曲线

人们对半导体量子点荧光发射的研究表明,其显著激子发射的产生和随量子点尺寸的增加而红移的现象是量子尺寸效应作用的结果^[21].当半导体纳米微粒尺寸大小与体相激子玻尔半径具有同一个量级时,在带隙中出现了新的附加能级(或连续带),从而使得能量小于带隙宽度的激发光能够将电子激发到这些附加能级上,之后与空穴复合发射光子.由于量子限域效应,纳米 CdSe 界面中的空穴浓度比其体块材料高的多,同时由于组成纳米材料的颗粒尺寸小,电子运动的平均自由程短,空穴约束电子形成激子的概率比常规材料的高的多,结果导致纳米 CdSe 中激子浓度较高,颗粒尺寸较小,形成激子概率较大,由于这种量子限域效应,在能隙中靠近导带底形成一些激子能级.这些激子能级的存在就会产生激子发光谱,而且发光带的强度随颗粒的减小而增加.

3.2. 非线性光学特性

不同量子点尺寸的 CdSe 样品的开孔和闭孔/开孔的皮秒 Z 扫描曲线如图 3 所示.探测光波长分别为 532 和 1064 nm,图中的点是实验结果,实线

是根据(6)(7)式拟合出来的曲线.由于各个图形形状相似,均为闭孔时先谷后峰,开孔时为一个峰,只取其中一组典型的图像,其他有用的图像数据列于表2和表3中.从图3可以看出,样品的归一化透过率 Z 扫描曲线为先谷后峰,表明样品非线性极化率的符号为正,是自聚焦,样品的开孔归一化

Z 扫描曲线为峰,表明存在饱和吸收,非线性吸收系数为负.实验中测量的是CdSe甲苯溶液的 Z 扫描曲线,在同样的条件下测量了纯甲苯的非线性,得到的非线性信号很弱,相对样品的信号而言可以忽略,表明图中 Z 扫描所测结果主要为CdSe量子点的贡献.

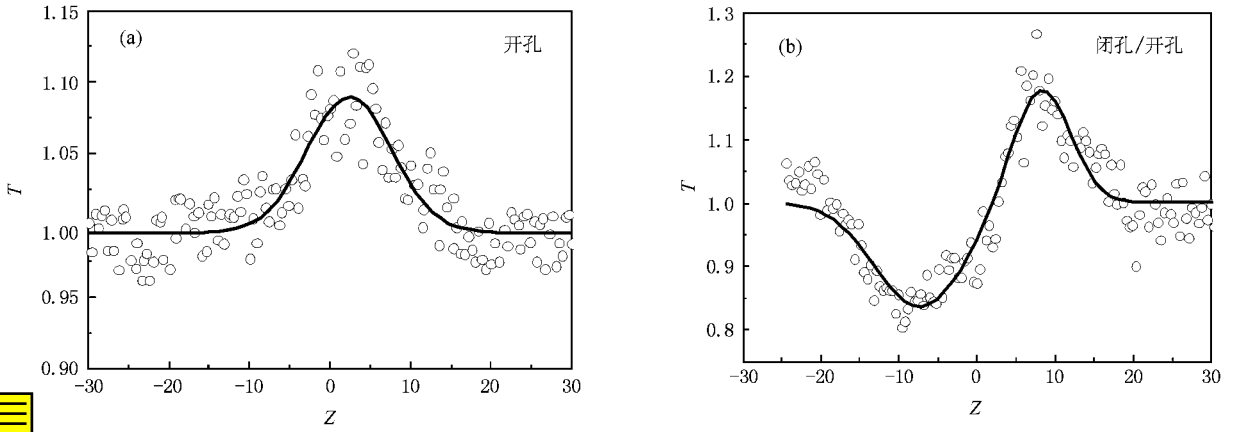


图3 1064 nm光探测 CdSe 1 s 的 Z 扫描曲线 (a)开孔 (b)闭孔/开孔

表2 开孔实验数据与计算结果

CdSe	1064 nm				532 nm			
	$E_0/\mu\text{J}$	T	$\beta/10^{-11}\text{m}\cdot\text{W}^{-1}$	$\text{Im}\chi^{(3)}/10^{-12}\text{esu}$	$E_0/\mu\text{J}$	T	$\beta/10^{-11}\text{m}\cdot\text{W}^{-1}$	$\text{Im}\chi^{(3)}/10^{-12}\text{esu}$
1 s	4.6	1.1	-2.3	-1.1	1.1	1.2	-4.9	-1.2
5 s	4.9	1.1	-3.3	-1.6	1.9	1.6	-5.1	-1.3
10 s	5.1	1.1	-3.4	-1.7	1.9	1.3	-6.4	-1.6
120 s	4.8	1.1	-3.3	-1.7	1.0	1.2	-7.8	-1.9
38 min	4.0	1.2	-3.5	-1.8	1.0	2.1	-39.0	-20.0

表3 闭孔实验数据与计算结果

CdSe	1064 nm				532 nm			
	ΔT	n_2/esu	$\text{Re}\chi^{(3)}/10^{-12}\text{esu}$	$\chi^{(3)}/10^{-12}\text{esu}$	ΔT	n_2/esu	$\text{Re}\chi^{(3)}/10^{-12}\text{esu}$	$\chi^{(3)}/10^{-12}\text{esu}$
1 s	0.3	3.3	1.0	1.5	0.7	4.9	1.4	1.8
5 s	0.4	3.5	1.1	1.9	0.8	5.0	1.5	2.0
10 s	0.4	3.5	1.1	2.0	0.7	5.2	1.6	2.3
120 s	0.5	3.8	1.2	2.1	1.4	7.9	2.3	3.0
38 min	0.7	8.1	2.3	2.9	1.1	8.3	2.5	20.0

通过吸收光谱测量得到了不同尺寸 CdSe 量子点在 1064 和 532 nm 的吸收系数 α 和纳米粒子数密度 N ,根据闭孔 Z 扫描实验数据 E_0 , ΔT 和(1)(2)式,以 CS_2 作为参比物质可以计算出各自的非线性折射率 n_2 和三阶非线性极化率实部 $\text{Re}\chi^{(3)}$.根据开孔 Z 扫描实验数据 $T(z=0)$ 可以计算出各自的非线性吸收系数 β 和三阶非线性极化率虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$.由

实部和虚部可以计算出三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$,结果分别列于表2和表3.

从表3可以看出,532 nm 倍频光探测时,每一种样品的三阶非线性极化率均比 1064 nm 基频光探测时的值大.同一波长光探测时,样品的三阶极化率随着抽取时间的推移而增大,且颗粒增大引起的增强与倍频光探测同一样品引起的增强倍数相当,三阶

极化率随量子点尺寸的增加而增加. 同时, 基频光探测 2.4 nm 的 CdSe 量子点(1 s)时得到的 $\chi^{(3)}$ 是 1.5×10^{-12} esu, 倍频光探测 4.3 nm 的 CdSe 量子点(38 min)时得到的 $\chi^{(3)}$ 是 2.0×10^{-11} esu, 后者比前者增强了近 20 倍. 倍频光探测时的增强是由半导体量子点局域场的共振增强^[7]引起的. 532 nm 的能量为 2.33 eV, 大于半导体材料吸收带边, 入射引起共振非线性效应, 此时入射光频率和电子吸收带边交叠, 使得样品吸收能量, 产生激发态粒子数布局. 基态吸收漂白和激发态吸收的出现会使材料的吸收谱发生变化, 吸收系数的变化又导致折射率的变化, 使得非线性响应显著增大. 1064 nm 的能量为 1.17 eV, 低于纳米材料的吸收带边, 入射引起非共振非线性效应, 该过程中样品不吸收光, 光学非线性主要源于局域场效应和电子云扭曲造成的电子系统非谐性, 所以非线性增强效应相对较小. 较大颗粒尺寸的增强是由半导体量子点量子尺寸效应造成的^[11, 22]. 在量子点的某一尺寸范围内, 当量子点尺寸增大时, 粒子中的激子和激子极化的数量增多, 导致激子振子强度随着量子点半径的增加而增大. 同时, 由于振子强度随极化率增加而增加, 这使得非线性极化率加强. 非线性增强效应可能源于激子的增强效应, 也可能源于热效应和表面偶极效应. 实验中虽然在 532 nm 和 1064 nm 处均有线性吸收, 但是由于脉宽是皮秒量级, 热效应的影响可以忽略. 实验中没有加入表面修饰剂, 在溶液中溶剂与纳米微晶的相互作用很弱, 表面偶极效应的影响也可以忽略. 因此非线性增强效应主要来自激子的增强效应. 所以, 较大的量子尺寸和共振增强的共同作用使得 532 nm 探测 2.4 nm 的 CdSe 量子点(1 s)时得到的 $\chi^{(3)}$ 值比 1064 nm 探测 4.3 nm 的 CdSe 量子点(38 min)时得到的 $\chi^{(3)}$ 值大 20 倍左右, 且大量子尺寸和共振增强作用相当.

表 3 同时给出了 532 nm 和 1064 nm 探测 CdSe 量子点得到的三阶非线性极化率随抽取时间延长和颗粒尺寸增加而增加的变化关系. 从表中可以看出, 随着量子点尺寸的增加, 三阶非线性极化率的增加趋势与相应的吸收和荧光趋势相反. 532 和 1064 nm 光探测直径小于 3.5 nm 的量子点时, 极化率随颗粒尺寸的增加缓慢增加; 量子点直径大于 3.5 nm 时, 极化率增加非常快, 这在抽取时间上反映为抽取时间小于 120 s 时, 极化率随抽取时间的增加缓慢增加, 抽取时间大于 120 s 时, 极化率增加非常快. 并且这种变化在 532 nm 探测时的体现比 1064 nm 探测

时更为突出.

从表 2 和表 3 中还可以看出, 1064 nm 基频光探测时 4.3 nm 比 2.4 nm CdSe 量子点的三阶非线性极化率增强近 2 倍(其中虚部增强 1.6 倍、实部增强 2.3 倍), 532 nm 倍频光探测时前者比后者的极化率增强近 10 倍(其中虚部增强 17 倍、实部增强 1.8 倍). 倍频光探测时极化率的增强倍数是基频光探测时的 5 倍(其中虚部的增强倍数是基频光探测时的 11 倍, 实部的增强倍数是基频光探测时的 0.8 倍). 可见, 不但同一频率的光探测时, 4.3 nm CdSe 量子点比 2.4 nm CdSe 量子点的极化率增强, 而且极化率增大的倍数与探测光和量子点尺寸大小有关, 在将近 2 倍尺寸增大的 4.3 nm 和共振时增大倍数较大, 532 nm 探测时是 1064 nm 探测时增大倍数的 5 倍多. 其中这种对极化率较大的增大集中体现在对极化率虚部的增大.

此外, 本文中所用半导体量子点半径满足 $R < \alpha_B$ 的强受限情况, 在 532 nm 入射($h\omega/E_g > 1$)的共振非线性行为类似于分子体系, 非线性机理为基态电子吸收的漂白^[7]. 在 1064 nm 入射时, 非共振非线性表现为 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 为正值, 为自聚焦非线性, 且随着粒径的增大, $\text{Re}\chi^{(3)}$ 和 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 均增大. 这与文献 [11] 中由球形粒子在无限深势阱模型考虑满足 $h\omega/E_g < 1$ 时量子限域效应对非共振极化率影响的分析结果相一致. 文献 [7] 报道了强限域尺寸区域内不同尺寸对 CdS 量子点非线性极化率的影响, 得出随着量子点尺寸从 0.75 nm 增加到 1.5 nm, 非线性极化率从 2.5×10^{-11} esu 增大到 3.0×10^{-10} esu, 增大一个量级, 且 1.5 nm 半径时极化率比体材料增大两个量级, 与理论相一致. 文中所用纳米颗粒尺寸小于其激子玻尔半径, 且二倍尺寸的增大较大, 从而造成量子尺寸对极化率一个倍数的增大. 本文中的纳米颗粒较大, 相对尺寸变化较小, 使得量子限域效应对 $\chi^{(3)}$ 值的影响较小, 仅增大二倍. 这不仅符合随着量子尺寸的增加, 半导体量子点极化率增大的规律, 而且给出了共振和非共振时 CdSe 量子点尺寸由 2.4 nm 增加到 4.3 nm 对非线性极化率的影响. 可见不论是从非线性性质上还是从极化率大小上来看, 本文中的实验结果不仅符合前人研究规律, 而且是前人结果的有益补充.

同时我们应注意到, 不论是在共振区还是非共振区, 三阶非线性极化率都随着量子点半径的减小而减小. 可见量子限域对非线性增强不利, 这造成了

共振、非共振效应与量子尺寸效应的竞争,量子尺寸效应的存在削弱了共振、非共振效应,从而降低了三阶非线性极化率的值.为了提高极化率的大小,需要保持一个合理的量子尺寸,或增大量子点浓度等,也可以用介电常数有机物包覆以引入介电限域效应.

为了更好的研究半导体纳米微晶的三阶非线性增强效应,以下将进行理论上的计算和分析.双光子共振时,三阶非线性极化率^[23]可以表示为

$$\chi^{(3)} = \chi_1^{(3)} \cong 2 |\mu_{eg}|^2 |\mu_{be}|^2 N / \hbar \gamma_{be} B_{xx}^2, \quad (9)$$

式中 N 表示半导体纳米粒子的粒子数密度, μ_{eg} 和 μ_{be} 分别表示 e, g 能级和 b, e 能级间的跃迁偶极矩, γ_{be} 表示跃迁偶极矩的移相速率, B_{xx} 表示双激子的束缚能.

双光子吸收系数和三阶极化率虚部的关系为

$$\beta(\omega) = 480\pi^3 \chi_1^{(3)} / \lambda c n_0^2. \quad (10)$$

通过(9)(10)式可以计算理想双光子共振条件下的三阶非线性极化率和双光子吸收系数.若取 $\hbar\gamma_{eg} = \hbar\gamma_{be} = 1 \text{ meV}$, $\hbar\gamma_{bg} = 0.1 \text{ meV}$ ^[22], 纳米粒子的粒子数密度 N 约为 10^{14} cm^{-3} . 对 CdSe 量子点而言, $m_e/m_h = 0.29$, $\epsilon_1/\epsilon_2 = 1.49$, 若取半径最大即 $R = 4.3 \text{ nm}$ 时, $R/\alpha_B = 0.77$, $B_{xx} = 56 \text{ meV}$. 代入(9)和(10)式可计算出相应的双光子共振情况下的三阶极化率和双光子吸收系数, $\chi^{(3)} = 1.9 \times 10^{-10} \text{ esu}$, $\beta = 3.5 \times 10^{-9} \text{ esu}$.

与实验结果相比, $\chi^{(3)}$ 和 β 的理论计算结果均大了一个量级,这是因为理论计算的是一种理想状态,而实际中存在的状态不可能达到,结果应当比理想状态下的小.计算中所用的是 CdS 量子点的双光子激子束缚能,而 CdSe 量子点单光子的相应要小很多,而且由于双激子束缚能随半径的减小而减小的速度很快,计算时所用的 CdSe 量子点半径为最大值,用较小半径得到的值应当更小一些.综合以上因素可知,实际计算结果应当与实验结果相当.

对于半导体纳米粒子,三阶极化率与表面弛豫时间的关系可以表示为^[24]

$$\begin{aligned} \chi^{(3)} = & |P_1|^4 \Gamma_{n \rightarrow T} \Gamma / \hbar^3 \Gamma_{T \rightarrow g} (\Omega - \omega - i\Gamma) \\ & + |P_{TM}|^2 |P_1|^2 \Gamma_{n \rightarrow T} \Gamma / \hbar^3 \Gamma_{T \rightarrow g} \\ & \times [(\Omega - \omega)^2 + \Gamma^2] (\Omega - \omega^M + i\Gamma) \end{aligned} \quad (11)$$

式中 $\Gamma = \gamma_T + \gamma'_T$ 为横向弛豫速率, γ'_T 为相位弛豫速率, 2γ 为子衰减速率, M 为较高的表面激发态, $\Gamma_{n \rightarrow T}$ 为从单激子态到表面俘获态 T 的纵向衰减率,

Γ_{MT} 和 P_{MT} 分别为 T 和 M 态之间的横向弛豫速率和偶极矩, P_1 为介观偶极矩. 对于 CdSe 量子点,由于表面态的衰减时间较长,因此存在很多由激发诱导产生的大量俘获电子,且这些俘获电子可被激发到较高的表面态^[25]. 这些过程对三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 有贡献,其增强因子为 $\Gamma_{n \rightarrow T} / \Gamma_{T \rightarrow g}$ (见方程(11)中的第一项和第二项). CdSe 纳米微粒的有机溶胶和体相颗粒的有机溶胶样品表面态弛豫时间分别约为 3 和 0.2 ns, 它们激发态弛豫时间约为 10^{-12} ps , 它们的增强因子分别为 $10^3, 10^2$, 即当 CdSe 为纳米微粒时增大一个量级,与实验结果一致.

对于球形半导体纳米微粒,当载流子运动被限制在三维无限深势阱中时,若仅考虑尺寸效应的影响,其三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的宏观表达式为^[7]

$$\begin{aligned} \chi^{(3)} = & \frac{2N(e/m)^3}{3V\epsilon_0(\hbar\omega)} \sum_{abcv} P_{va} P_{ab} P_{bc} P_{cv} \\ & \times \left[\frac{1}{(\Omega_{av} - \omega)(\Omega_{bw} - 2\omega)(\Omega_{cv} - \omega)} + \text{c.c.} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

式中 N 为体积 V 内的微子数, ϵ_0 为真空中介电常数, $\hbar\omega$ 为光子能量, e 和 m 分别为电子的电荷和静质量, Ω 和 P 分别为跃迁能和动量矩(双带有效质量模型近似), v 为价带态, a, b, c 分别为量子限域效应产生的导带态. 根据文献[25]的遍态求和规则可得, CdSe 纳米微晶的 $\chi^{(3)}$ 随着 $\hbar\omega/E_g$ 有前文提到的相应变化规律,这证明本文实验结果与理论结果一致. 其中(12)式求和号后面各项反映的是单个粒子的非线性响应. 在非共振情况下,按照本文的测量结果,当粒子尺寸改变时,即 $\hbar\omega/E_g$ 变化时,这些项应变化很小,于是(12)式可近似为

$$\begin{aligned} \chi^{(3)} = & N_A C L_0 \gamma_s \propto C \\ = & N/V, \end{aligned} \quad (13)$$

式中 $L_0 = [(n^2 + 2)/3]^3$ 为局域场因子, N_A 为阿伏加德罗常数, γ_s 为溶液的三阶超极化率, C 为溶液浓度. (13)式表明增大溶液浓度是提高溶液非线性极化率的有效途径之一. 在 5 种样品中 CdSe 的数目相同,所以单位体积内纳米粒子数即 CdSe 浓度应当随其尺寸增大而增大,使得颗粒宏观 $\chi^{(3)}$ 随其粒子尺寸增大而增大.

另外,非共振非线性的光响应时间短,响应速度快,光损失小,而共振非线性的光响应时间相对较长,响应速度相对较慢,光损失大. 大的三阶非线性极化率、短的响应时间和快的响应速度^[26]表明 CdSe 量子点有着潜在的广泛应用价值.

4. 结 论

本文研究了强限域时 CdSe 量子点的线性和皮秒非线性光学特性. 通过对尺寸不同的 CdSe 量子点的吸收谱、荧光谱和皮秒 Z 扫描曲线的测量, 发现当 532 nm 可产生共振增强的波长激发 CdSe 纳米颗粒时, $\chi^{(3)}$ 最大, 为 2.0×10^{-11} esu, 这比 1064 nm 激发增强了一个量级. 随着粒子尺寸的减小, 吸收带边

蓝移, 同时非线性效应减弱, 三阶极化率减小. 不同颗粒半径量子点的闭孔 Z 扫描曲线均为先谷后峰, 说明极化率为正值. 样品为自聚焦, 其开孔 Z 扫描曲线为峰, 表明存在非线性饱和吸收, 且非线性吸收系数为负. 探测光和量子尺寸对非线性响应有较大的影响. 在大于带隙的共振增强和大量子点尺寸的情况下, 样品三阶非线性极化率值较大, 反之较小. 共振增强和较大的量子点使得三阶极化率增强近 20 倍, 实验结论与理论计算和分析有较好的一致性.

- [1] Nie W J 1993 *Adv. Mater.* **5** 520
- [2] Gan F X 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **129** 299
- [3] Chestnoy N, Harris T D, Hull R, Brus L E 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 3393
- [4] Jain R K, Lind R C 1983 *J. Opt. Soc. Am.* **73** 647
- [5] Deng Z T, Cao L, Tang F Q, Zou B S 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 16671
- [6] Takagahara T 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 525
- [7] Wang Y 1991 *Acc. Chem. Res.* **24** 133
- [8] Bindra K S, Oak S M, Rustagi K C 1996 *Opt. Commun.* **124** 452
- [9] Li H P, Liu B, Kam C H, Lamet Y L 2000 *Opt. Mater.* **14** 321
- [10] Brus L E 1986 *IEEE J. Quantum Elect.* **22** 1909
- [11] Cotter D, Burt M G, Manning R J 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1200
- [12] Wang Y and Herron N 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 525
- [13] Wang Y, Suna A, Mahler W, Kasowski R 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 7315
- [14] Takagahara T 1987 *Phys. Rev. B* **36** 9293
- [15] Shen Q M, Liang P H, Zhang W Q 1995 *Opt. Commun.* **115** 133
- [16] Ding S, Wang X H, Du Y M, Wang Q Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 753 (in Chinese) [丁 沙、王小慧、杜予民、王取泉 2006 物理学报 **55** 753]
- [17] Wu W Z, Zheng Z R, Jin Q H, Yan Y X, Liu W L, Zhang J P, Yang Y Q, Su W H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1177 (in Chinese) [吴文智、郑值仁、金钦汉、闫玉禧、刘伟龙、张建平、杨延强、苏文辉 2008 物理学报 **57** 1177]
- [18] Banff G P, Degiorgio V, Ghigliazza M, Tan H M, Tomaselli A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5699
- [19] Gerdova I, Haché A 2005 *Opt. Commun.* **246** 205
- [20] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T, Hagan D J, Vanstryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Elect.* **26** 760
- [21] Brus L E 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4403
- [22] Kang K I, McGinnis B P 1992 *Phys. Rev. B* **45** 3465
- [23] Takagahara T 1989 *Phys. Rev. B* **39** 10206
- [24] Yu B L, Zhu C S, Gan F X 1997 *Opt. Mater.* **7** 103
- [25] Yu B L, Zhu C S, Gan F X 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 4532
- [26] Butter P N, Cotter D 1990 *The Element of Nonlinear Optics* (Cambridge: Cambridge University Press)

Linear and nonlinear optical properties of CdSe quantumn dots^{*}

Zhu Bao-Hua^{1,2)} Wang Fang-Fang¹⁾ Zhang Kun¹⁾ Ma Guo-Hong³⁾ Gu Yu-Zong¹⁾ Guo Li-Jun^{1)†} Qian Shi-Xiong⁴⁾

¹⁾ *Institute of Optics and Optoelectronics Technique, Henan University, Kaifeng 475004, China*

¹⁾ *College of Information and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China*

³⁾ *School of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China*

⁴⁾ *Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*

(Received 30 December 2007 ; revised manuscript received 20 March 2008)

Abstract

On the basis of measurement and theoretical analysis, the linear and nonlinear optical properties of the CdSe quantumn dots with different nanoparticle sizes were investigated. The relation between the nanoparticle size and the absorption peak of CdSe quantumn dots was characterized by UV-VIS-NIR spectroscopy, and the dependence of third-order nonlinear susceptibility of quantumn dots on nanoparticle size was investigated by picosecond *Z*-scan technique with different excitation wavelengths (532 nm and 1064 nm, resp.). The analysis of optical properties of the films was carried out using the theory of localized field enhancement. The experimental and theoretical results showed the dependence of third-order nonlinear susceptibilities $\chi^{(3)}$ on the CdSe nanoparticle size. With CdSe nanoparticle size around 4.3 nm and the excitation wavelength of 532 nm, which was close to the resonance, the third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ showed a maximum value of 2.0×10^{-11} esu.

Keywords : CdSe quantum dot, third-order nonlinearities, *Z* scan, quantum confinement

PACC : 7320D, 4265J, 4250

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60476001) and the Natural Science Foundation of Henan University, China (Grant No. 05ZDZR008).

[†] Corresponding author. E-mail : juneguo@henu.edu.cn