

水溶性 CdTe 量子点的三阶光学非线性极化特性*

吴文智¹⁾ 郑植仁^{1)†} 金钦汉^{2)‡} 闫玉禧²⁾ 刘伟龙¹⁾ 张建平^{1)‡)} 杨延强¹⁾ 苏文辉¹⁾

1) 哈尔滨工业大学, 凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001)

2) 吉林大学, 化学学院微分析仪器研究所, 长春 130021)

3) (中国人民大学化学系, 北京 100872)

(2007 年 5 月 21 日收到, 2007 年 6 月 22 日收到修改稿)

利用超短脉冲 Z 扫描技术和光学 Kerr 效应研究了以巯基丙酸为稳定剂的 CdTe 量子点水溶液的三阶光学非线性极化特性. 在 532 nm, 30 ps 和 800 nm, 130 fs 脉冲激光激发下, 发现分别具有正负相反取值的三阶光学非线性折射率, 自由载流子吸收和双光子吸收分别是这两种脉冲激光激发下三阶光学非线性吸收的起因. 测量得到 CdTe 量子点的三阶光学非线性极化率约为 CS₂ 的 3.2 倍, 在 520—700 nm 光谱区的 CdTe 量子点的光学响应时间小于 400 fs.

关键词: CdTe 量子点(QDs), Z 扫描, 三阶光学非线性极化特性, 双光子吸收

PACC: 7360L, 7320D, 7865P, 7865K

1. 引言

量子点材料是三维受限的量子体系, 随着量子点颗粒尺寸的减小, 半导体量子点表现出许多特殊的光学特性. 电子能级由体材料的连续分布到量子点材料的分立分布的转变是导致量子点材料具有独特光学特性的主要原因. 现在已经能够合成多种不同的量子点材料, 典型的量子点材料有 CdS, CdSe, CdTe 和 CuS 等. 水相合成的量子点材料具有激发光谱窄, 激发波长连续分布等优良的光谱特征. 与 CdS 和 CdSe 量子点相比, CdTe 量子点具有更大的激子 Bohr 半径 (7.3 nm), 在相同的尺寸下具有更强的量子尺寸效应^[1].

关于量子点材料三阶光学非线性极化特性的研究已经有许多报道. 在共振激发波长区域有较强的线性吸收和热效应, 光散射的影响也不可避免, 它们在实际应用中具有很大局限性. 在光谱透明区域 (入射光子能量 $h\nu < E_g$), 线性吸收和热效应基本上可以忽略. 在光通讯和光传导方面用到的多是近红外光, 基本上都处于量子点材料的光谱透明区, 因此, 它们的三阶光学非线性极化特性引起了人们的关注^[2-4]. 本文利用波长分别为 532 和 800 nm、脉

冲宽度分别为 30 ps 和 130 fs 的皮秒和飞秒激光作为激发光源, 采用 Z 扫描技术和光学 Kerr 效应实验测量了 CdTe 量子点的三阶非线性折射率、非线性吸收系数和光学响应时间, 并对实验结果进行了分析和解释. 研究显示, 水溶性 CdTe 量子点具有较高的三阶光学非线性极化率和超快的响应时间, 可以作为光开关和光通讯的潜在应用材料.

2. CdTe 量子点材料的制备及光谱分析

巯基丙酸包覆的水溶性 CdTe 量子点实验样品的制备方法在文献 [5, 6] 中已有详细报道. 即首先用 1 mol/L 的 NaOH 溶液将含有巯基丙酸稳定剂的 CdCl₂ 溶液的 pH 值调节为 11.2, 再用高纯氮气将溶液在密闭体系中脱氧保护. 然后在适当的搅拌速度下, 向溶液中加入新制备的无氧 NaHTe 溶液, 将反应液加热到 96°C, 回流 2 h, 即可得到尺度较为均匀的 CdTe 纳米量子点水溶液.

图 1(a) 为室温下水溶性 CdTe 量子点的可见吸收光谱图, 与其体材料相比, 带隙宽度 (1.44 eV, 300 K)^[2] 蓝移了许多, 可以明显看到第一带间吸收峰 A₁. 由图 1 中的第一吸收峰的位置可以估算出 CdTe 量子点颗粒的平均尺寸约为 4 nm. 带间激子

* 国家自然科学基金 (批准号: 10774034, 10674034, 60478015) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: zhengzr@hit.edu.cn

‡ E-mail: qhjin@jlu.edu.cn

吸收峰 A_1 和 A_2 分别对应 $1S_{1/2}-1S_{3/2}$ 和 $1S_{1/2}-2S_{3/2}$ 的跃迁^[7], 即两个最低的价带空穴态和导带基态之间的跃迁. CdTe 量子点颗粒尺寸分布不均匀造成的非均匀增宽、缺陷和表面态的影响导致吸收光谱出现较长的脱尾. 该材料的荧光光谱的峰值为 662 nm, 半峰宽约为 50 nm, 比其第一吸收峰大约红移了 40 nm.

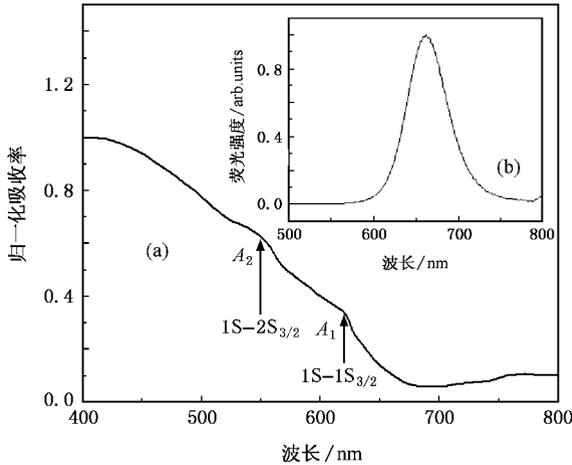
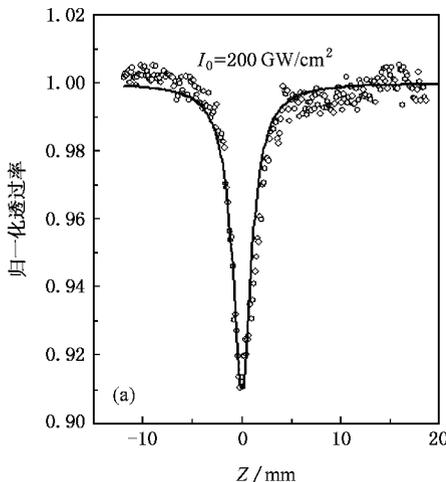


图 1 (a) 室温下 CdTe 量子点的可见吸收光谱; (b) 室温下 CdTe 量子点的光致发光光谱

3. 实验结果及分析

3.1. 飞秒 Z 扫描实验

飞秒 Z 扫描实验装置的激发光源是重复频率为 1 kHz 的固态 Ti:sapphire 再生放大激光器 (spitfire,



spectra-physics), 激光脉冲的中心波长为 800 nm, 由自相关仪 (SSA, spectra physics) 测得的输出激光脉冲的半峰宽 (FWHM) 为 130 fs. 样品移动的最小步长为 5 μ m, 使用 LabVIEW 软件自编程序实现数据采集. 通过调解能量衰减器降低飞秒脉冲激光的能量, 使单脉冲能量保持在微焦范围. 使用光电倍增管 (PMTH-S1-CR131, Hamamatsu) 可以探测到比能量计更灵敏的光强变化.

图 2 和图 3 分别是 CS_2 和 CdTe 量子点的开孔和闭孔的 Z 扫描数据图, 分别利用下面两个公式进行理论拟合^[8]:

$$T_{\text{开}} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{(1 + z^2/z_0^2)^m (1 + m)^2}, \quad (1)$$

$$T_{\text{闭}} = \frac{4\Delta\Phi z/z_0}{((z/z_0)^2 + 9)(z/z_0 + 1)}, \quad (2)$$

其中 $q_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}$, $|\Delta\Phi| = (2\pi/\lambda)\gamma I_0 L_{\text{eff}}$, $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$ 为激光通过样品的有效光程, α 为样品的线性吸收系数, z_0 为光束的 Rayleigh 衍射半径, I_0 是焦点处的峰值功率密度, L 是样品的厚度. 根据公式 $\gamma = \Delta\Phi/\lambda/2\pi I_0 L_{\text{eff}}$ 和 $\beta = q_0/I_0 L_{\text{eff}}$ 可以计算样品的三阶光学非线性折射率和吸收系数. 为了验证实验装置的可靠性, 首先测量了二硫化碳 (标准的非线性介质) 的光学非线性极化特性, 实验得到的三阶光学非线性折射率 γ 和吸收系数 β 与文献 9 报道的 CS_2 的 $\gamma = 3.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$ 和 $\beta = 1.0 \times 10^{-2} \text{ cm/GW}$ 基本一致.

如图 3 所示的开孔 Z 扫描的实验曲线显示, 分

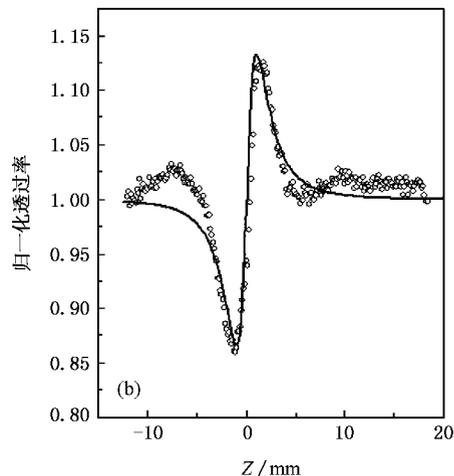


图 2 二硫化碳的飞秒 Z 扫描实验数据图 (a) 点线为开孔实验数据曲线 (透射率 $S = 1$) (b) 点线为闭孔实验数据曲线 (透射率 $S = 28\%$). 实线为理论计算曲线. 非线性折射率和吸收系数分别为 $\gamma = 2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{GW}$ 和 $\beta = 1.5 \times 10^{-2} \text{ cm/GW}$

别在 800 nm, 130 fs 和 532 nm, 30 ps 脉冲激发作用下, Z 扫描曲线都呈现谷的形状, 但是它们的形成机理完全不同. 在 800 nm 脉冲激光激发下, 水溶性 CdTe 量子点表现出明显的双光子吸收特性; 而在 532 nm 脉冲激光激发下, 是共振吸收的结果. 在 800 nm 脉冲激光激发下, 归一化的闭孔 Z 扫描曲线 (即闭孔数据除以开孔数据的结果, 以下同) 出现先谷后峰的自聚焦特性. 在光谱透明区, 800 nm 脉冲激光激发时呈现明显的双光子吸收现象, 颗粒为 4 nm 的 CdTe 量子点材料的带隙宽度为 $E_g = 2.0$ eV. Z 扫描实验使用的飞秒脉冲激光的波长为 800 nm, 已远离该材料的吸收边, 处在材料的透明光谱区, 而且脉冲的重复频率 (1 kHz) 不高, 可以忽略线性吸收带来的热积累效应^[10]和样品表面的热效应^[11], 因此可以判定先谷后峰的自聚焦特性是双光子吸收

造成的. 若只考虑双光子吸收效应, 理论计算显示, 在 $h\nu/E_g$ 增加到 0.7 时三阶光学非线性折射率会由正值变为负值^[12], 而本实验中观测到在 $h\nu/E_g = 0.78$ 时, 三阶光学非线性折射率仍为正值, 这可能是线性 Stark 效应和 Raman 散射影响的结果^[12]. 我们把 CdTe 量子点样品换成蒸馏水后的测量结果显示, 其非线性吸收和三阶光学非线性折射率均很小, 因此可以忽略蒸馏水和样品池的影响. 为了测量其在共振光谱区的光学非线性极化特性, 还进行了皮秒 Z 扫描实验. 使用波长为 532 nm、脉冲宽度为 30 ps 的 YAG 激光作为激发光源. 实验结果显示, Z 扫描曲线呈现先峰后谷的自散焦特性, 这与主要由热效应引起的先峰后谷的闭孔数据曲线相符^[13], 实验还显示出, 共振激发引起的热效应使 CdTe 量子点材料的三阶非线性折射率变大了.

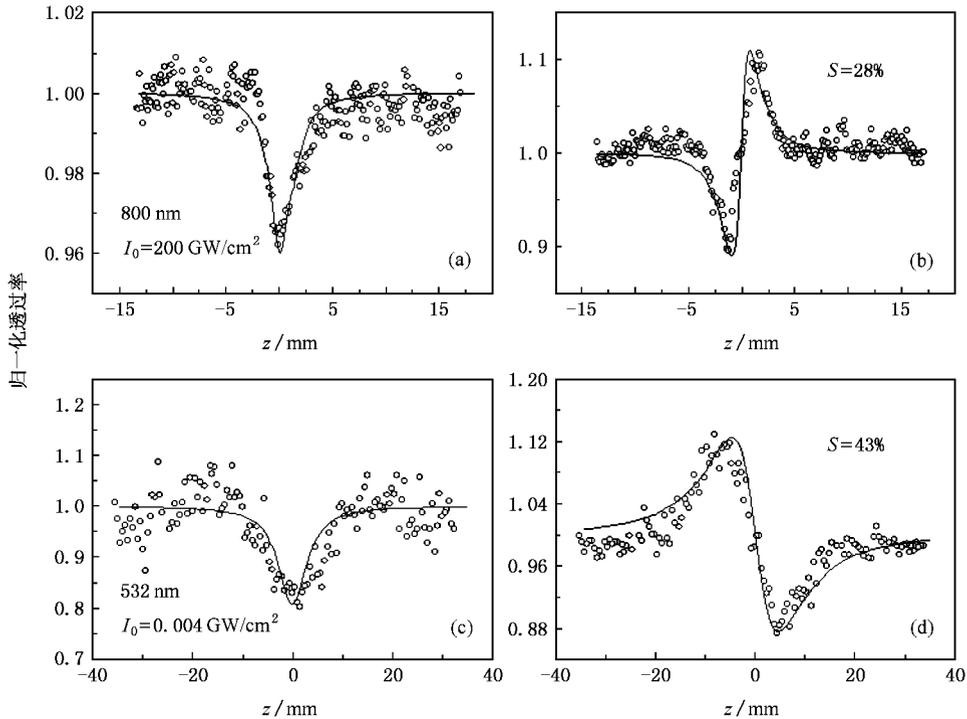


图3 分别在 800 nm, 130 fs 激光激发下 (a, b) 和 532 nm, 30 ps 激光激发下 (c, d) 的水溶性 CdTe 量子点的开孔 (a, c, 透射率 $S=1$) 和闭孔 (b, d, 透射率 $S<1$) Z 扫描曲线. 实线是理论拟合结果.

表 1 是从图 3 数据出发得到的三阶光学非线性折射率和吸收系数的计算结果, 从表 1 可以看出, 同一样品的 532 nm 共振区激发要比 800 nm 透明区激发的非线性折射率大 2—3 个数量级, 并且两者符号相反. 在 532 nm 激光激发下, 样品发生共振吸收, 激发态吸收对样品的非线性折射率贡献很大. 而在 800 nm 激光激发下, 双光子吸收是非线性折

表 1 三阶非线性折射率和吸收系数 γ 和 β 的计算结果

CdTe 量子点	800 nm 130 fs	532 nm 30 ps	532 nm 50 ps ^[14]
γ (cm ² /GW)	1.1×10^{-6}	-6.5×10^{-3}	-9.5×10^{-4}
β (cm/GW)	2.7×10^{-3}	5.7×10	3.6×10^0
$\frac{\gamma}{\beta}$ /cm	4.0×10^{-4}	-1.1×10^{-4}	-2.6×10^{-4}

射率的主要起因,两者的非线性折射率的形成机理完全不同.但它们的三阶光学非线性折射率和吸收系数的比值 γ/β 大致相近,这个参数值更能显示出样品本身的固有特性.

3.2. 飞秒时间分辨 Kerr 效应实验

图 4 中飞秒时间分辨 Kerr 实验装置的激发光源与飞秒 Z 扫描实验装置的激发光源相同,激光脉冲经过分束片(BS)分成光强比为 1:9 的两束脉冲激光.其中能量为 $10 \mu\text{J}$ 的较弱脉冲激光经过光学延迟线后,入射到凹面镜(c200)上,然后会聚到石英样品池中厚度为 10 mm 的流动蒸馏水上,产生光谱范围为 420—850 nm 超连续白光,再经凹面镜(c50)准直为探测光,并由能量衰减器 ND1(2)调节光束的能量.另一束较强的脉冲激光经过 BBO 晶体倍频后作为抽运光入射到样品上.调节 $\lambda/2$ 波片使探测光和抽运光的偏振方向成 45° 角,抽运光和探测

光之间的相对延时由计算机控制.水溶性量子点和二硫化碳样品分别放置在空腔厚度为 1 mm 的石英样品池中,样品池固定在行程 3 cm 的由步进电机带动的平移台上,每采集一次光谱,平移台横向移动 1 mm,每移动 10 次就反向移动,以避免因为抽运光始终聚焦在样品的一个点上破坏样品.通过计算机实现 CCD 的制冷、光学延迟线上步进电机的移动和快门开闭的联动控制,使用 LabVIEW 软件自编程序实现数据采集. CCD 的曝光时间为 0.4 s,为了提高信噪比,数据累加 4 次后取平均值,并在快门关闭的状态下采集信号的背底数据,得到的数据是快门打开和关闭时两种信号的差值.移动光学延迟线,可以改变抽运光相对连续探测白光的延迟时间,记录光学 Kerr 信号随时间的变化.实验中采用与 CS_2 比较的方法测定水溶性 CdTe 量子点的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$. 在相同的曝光时间下,分别对二硫化碳和 CdTe 量子点进行 $\chi^{(3)}$ 的实验测量.

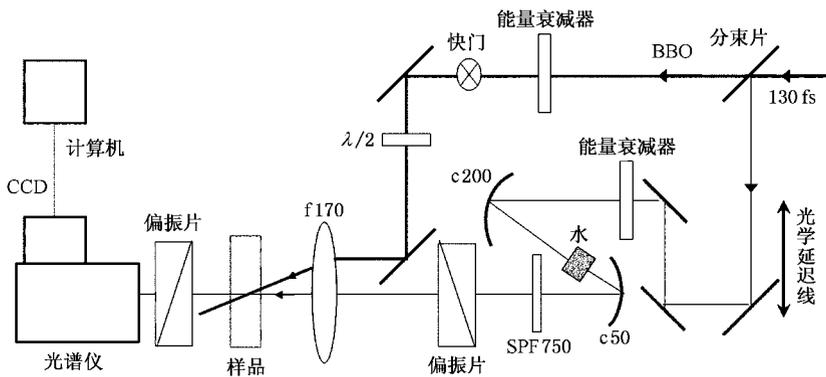


图 4 飞秒时间分辨光学 Kerr 效应实验装置图 蒸馏水厚度 10 mm 用于产生超连续白光 $\lambda/2$ 为半波长波晶片,用于调节门脉冲激光和超连续白光的偏振方向成 45° 交角; c200 是焦距为 200 mm 的凹面镜, c50 是焦距为 50 mm 的凹面镜,凹面镜的作用是减少飞秒脉冲激光传播过程中的色散效应, f170 是焦距为 170 mm 的凸透镜, SPF750 为滤光片

使用超连续白光测量 CdTe 量子点的光学 Kerr 效应的响应时间和可见区的三阶光学非线性极化率.由于二硫化碳在可见光谱区的吸收系数较小,可以忽略二硫化碳吸收的影响,其相关参数为 $n_{\text{CS}_2} = 1.62$ 和 $L = 0.1 \text{ cm}$. 它的光学 Kerr 信号不是典型的高斯线型,其中除了核外电子的超快响应,还包括原子核对光脉冲的慢响应^[15]. 我们选取二硫化碳的光学 Kerr 信号作为计算 CdTe 量子点的参考信号,在相同的实验条件下分别测量了 CdTe 量子点和 CS_2 水溶液的光学 Kerr 信号强度,通过以下关系

确定样品的三阶光学非线性极化率^[16,17]为

$$\chi^{(3)} = \chi_{\text{ref}}^{(3)} \left(\frac{I_{\text{sam}}}{I_{\text{ref}}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{I_{\text{sam pump}}}{I_{\text{ref pump}}} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{n_{\text{sam}}}{n_{\text{ref}}} \right) \frac{\alpha L}{e^{(-\alpha L/2)} (1 - e^{-\alpha L})}, \quad (3)$$

公式中的 α 为量子点样品的吸收系数, L 为样品长度, n 为样品的折射率,光学 Kerr 效应中三阶光学非线性极化率为 $\chi^3(-\omega, \omega, -\omega, \omega) = |\chi_{1212}^3 + \chi_{1221}^3|$. χ^3 是 1212 和 1221 两个张量矩阵元和的绝对值. n_{ref} 和 n_{sam} 分别是 CdTe 量子点溶液和 CS_2 溶液的折射率, $n_{\text{sam}} = 1.34$ 和 $\alpha \approx 0.38$ 分别是样品的溶剂折

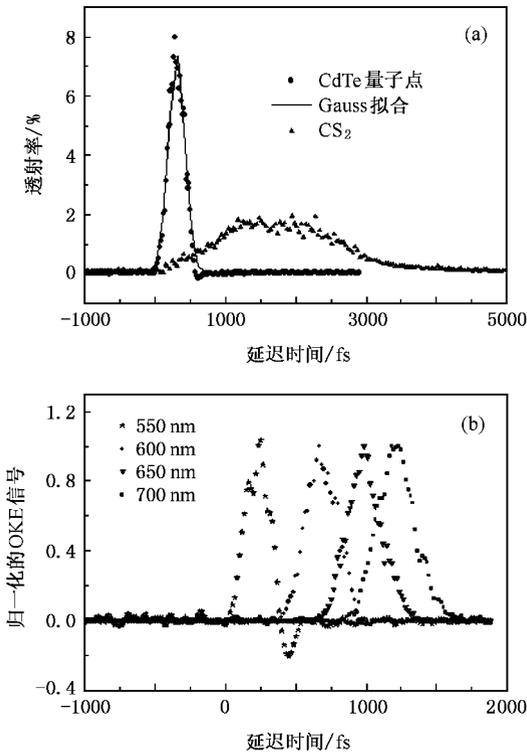


图5 (a)水溶性 CdTe 量子点和二硫化碳的光学 Kerr 效应信号强度的对比曲线。横轴是 400 nm 的门脉冲激光和 600 nm 的探测光入射到样品上的延迟时间差,纵轴是探测光的透射率;(b)从左到右分别为在 550,600,650 和 700 nm 的探测光下,颗粒直径为 4 nm 的 CdTe 量子点的时间分辨光学 Kerr 信号归一化强度曲线

射率和吸收系数, $I_{\text{sam, pump}}$ 和 $I_{\text{ref, pump}}$ 为抽运 CdTe 量子点和 CS_2 溶液的 400 nm 激光的强度, $\chi_{\text{ref}}^{(3)}$ 是 CS_2 的

三阶光学非线性极化率。通过计算得到了 CdTe 量子点的三阶光学非线性极化率为 $2.99 \times 10^{-21} \text{ m} \cdot \text{V}^{-2}$, CdTe 量子点的三阶光学非线性极化率约为二硫化碳的 3.2 倍。在 500—700 nm 的光谱区, CdTe 量子点的 Kerr 信号的响应时间小于 400 fs, 而 CdS 纳米颗粒的响应时间估计为 400 fs^[18]。CdTe 量子点在 400 nm 激光照射下处于表面的电荷被激发, 被激发的电荷由高能激发态弛豫到激发态最低能级。在同样的实验条件下, 没有观测到水的光学 Kerr 信号。因此, 作为很好的近似, 可以不考虑水分子的贡献。

4. 结 论

本文使用超短脉冲 Z 扫描技术对水溶性 CdTe 量子点的光学非线性极化特性进行了测量, 800 nm, 130 fs 脉冲激光和 532 nm, 30 ps 脉冲激光激发下的三阶非线性折射率的符号一个为正, 另一个为负, 双光子吸收和自由载流子吸收分别为不同脉冲激光激发下非线性吸收的起因。在光学 Kerr 效应中, 测量得到粒径约为 4 nm 的 CdTe 量子点材料的三阶非线性极化率约为 CS_2 量子点材料的 3.2 倍。CdTe 量子点材料具有较高的三阶光学非线性极化率和超快的响应时间, 是一种在光通讯和光开关具有实际应用价值的重要材料。

感谢哈尔滨工业大学物理系的王玉晓老师和石光同学在皮秒 Z 扫描实验测量中的帮助。

[1] Gao M Y, Kirstein S, Wald H M 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 8360
 [2] Wang X H, Du Y M, Ding S, Wang Q Q, Xiong G G, Xie M, Shen X C, Pang D W 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 1566
 [3] Gerdova I, Hache A 2005 *Opt. Commun* **246** 205
 [4] He J, Mi J, Li H P, Ji W 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 19184
 [5] Chen Q D, Ma Q, Wan Y, Su X G, Lin Z B, Jin Q H 2005 *Luminescence* **20** 251
 [6] Talapin D V, Rogach A L, Hoppe K 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7177
 [7] Klimov V I 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6112
 [8] 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]
 [9] Couris S, Renard M, Faucher O, Lavorel B, Chauv R, Koudoumas E, Michaut X 2003 *Chem. Phys. Lett.* **369** 318

[10] Falconieri M, Salvetti G 1999 *Appl. Phys. B* **69** 133
 [11] de Nalda R, Del Coso R, Requejo-Isidro J, Olivares J, Suarez Garcia A, Solis J, Afonso C N 2002 *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 289
 [12] Sheik-Bahae M, Hutchings D C, Hagan D J, Van Styling E W 1991 *IEEE J. Quantum Electron.* **27** 1296
 [13] Patterson B M, Roc White W, Robbins T A, Knize R J 1998 *Appl. Opt.* **37** 1854
 [14] Yu B L, Zhu C S, Gan F X 1999 *J. Appl. Phys.* **87** 1759
 [15] Jernigan J C, Murray R W 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 2030
 [16] Guo L, Ai X C 2000 *Materials Chemistry and Physics* **63** 30
 [17] Shang X M, Wang C F, Wang J J, Zou Y H, Yang W J, Luo C Q, Chen H Y 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2363 (in Chinese) [尚小明、王丛方、王晶晶、邹英华、杨文军、宋延林、罗传秋、陈惠英 1997 物理学报 **46** 2363]
 [18] Woggon U, Gaponeko S, Langbein W, Uhrig A, Klingshim C 1993 *Phys. Rev. B* **47** 3684

The property of third-order optical nonlinear susceptibility of water soluble CdTe quantum dots^{*}

Wu Wen-Zhi¹⁾ Zheng Zhi-Ren^{1)†} Jin Qin-Han^{2)‡} Yan Yu-Xi²⁾ Liu Wei-Long²⁾ Zhang Jian-Ping^{1)B)}
Yang Yan-Qiang²⁾ Su Wen-Hui²⁾

1) *Center for Condensed Matter Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

2) *Department of Analytical Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China*

3) *Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872, China*

(Received 21 May 2007; revised manuscript received 22 June 2007)

Abstract

The property of optical nonlinear susceptibility of the CdTe quantum dots (QDs) has been studied by using Z-scan and optical Kerr effect technique. Laser-induced sign reversal of the nonlinear refractive index of CdTe quantum dots appears under femtosecond and picosecond pulse excitation. Two-phonon absorption and free carrier absorption in the nanometer-sized CdTe are the possible origins of the nonlinear absorption. This material has the ultrafast response time of less than 400 fs in optical switching operation, and the peak Kerr transmittance is found to be 3.2 times greater than that of the standard CS₂ liquid Kerr medium.

Keywords: CdTe quantum dots (QDs), Z-scan, third optical nonlinearity, two-photon absorption (TPA)

PACC: 7360L, 7320D, 7865P, 7865K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774034, 10674034, 60478015).

[†] Corresponding author. E-mail: zhengzr@hit.edu.cn

[‡] E-mail: qhjin@jlu.edu.cn