

## CdTe 和 CdTe/CdS 量子点的量子尺寸效应

常 存,高 莹,孔德贵,张东帅,常 青

(黑龙江大学 电子工程学院,黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘 要:** 利用水热法合成了三种不同尺寸的单核 CdTe 量子点和核壳 CdTe/CdS 量子点。应用 Top-hat Z-scan 技术在纳秒、皮秒、飞秒激光脉冲作用下研究了三种不同尺寸单核 CdTe 量子点的非线性吸收特性。实验结果表明:在不同激光脉冲作用下三种不同尺寸的 CdTe 量子点的非线性吸收特性均表现为饱和吸收,并且均呈现出随着量子点尺寸的减小,其非线性吸收特性增大的趋势。为了进一步研究量子点尺寸的变化对非线性吸收特性的影响,又在飞秒激光脉冲作用下研究了核壳 CdTe/CdS 量子点的非线性吸收特性;随着包壳时间的增加,壳层厚度增加,量子点尺寸增加,其非线性吸收特性呈减小趋势,并且核壳 CdTe/CdS 量子点的非线性吸收特性明显优于单核 CdTe 量子点;分析讨论了单核 CdTe 量子点与核壳 CdTe/CdS 量子点的非线性吸收特性和量子尺寸效应机制,实验结果表明合成的量子点样品均具有良好的量子尺寸效应。

**关键词:** 量子点; 非线性吸收; Top-hat Z 扫描; 量子尺寸效应

**中图分类号:** O437 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.1206006

## Quantum size effect of CdTe and CdTe/CdS quantum dots

Chang Cun, Gao Ying, Kong Degui, Zhang Dongshuai, Chang Qing

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

**Abstract:** Three CdTe quantum dots and CdTe/CdS quantum dots with different sizes were synthesized by hydrothermal method. The nonlinear absorption properties of CdTe quantum dots with three different sizes were investigated by the Top-hat Z-scan technique under ns, ps and fs laser pulses. The experimental results show that the nonlinear absorption properties of CdTe quantum dots with three different sizes are saturated absorption under different laser pulses, and all of them show the increasing tendency of nonlinear absorption characteristics with the decrease of quantum dots size. In order to further study the effect of quantum dots size on the nonlinear absorption properties, the nonlinear absorption properties of CdTe/CdS quantum dots were investigated under fs laser pulse. With the increase of cladding time, the thickness of shell increases, the size of quantum dots increases, and the nonlinear absorption properties decrease. And the nonlinear absorption properties of CdTe/CdS quantum dots were better than those of CdTe quantum dots. The nonlinear absorption properties and the quantum size effect mechanism of CdTe quantum dots and CdTe/CdS quantum dots were discussed, the experimental results show that the synthetic quantum dots have good quantum size effect.

**Key words:** quantum dots; nonlinear absorption; Top-hat Z-scan; quantum size effect

收稿日期:2017-04-10; 修订日期:2017-05-20

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方面的研究。Email:changqing@hlju.edu.cn

## 0 引言

自纳米材料量子尺寸效应<sup>[1]</sup>发现 20 多年来,人们制备了不同种类、不同尺寸的半导体纳米量子点材料。量子点材料是三维受限的量子体系,当其尺寸接近波尔半径时,其能级结构随着尺寸的大小而改变,进而导致非线性吸收特性的变化。大量研究表明量子尺寸效应的作用使得许多量子点的非线性吸收系数较体材料增强一个量级左右<sup>[2]</sup>。非线性吸收主要分为饱和吸收和反饱和吸收。具有饱和吸收效应的材料常用来制作锁模器件和调 Q 器件,具有反饱和吸收效应的材料常用作光限制器。其中,饱和吸收应用比较广泛,很多饱和吸收材料被用于脉冲激光的产生,其中包括有机染料,金属纳米颗粒,半导体量子点<sup>[3]</sup>等。由于量子点独特的性质,已成功地应用在了生物检测、太阳能电池、激光器件等方面<sup>[4-7]</sup>。典型的材料如使用水热方法合成的 CdTe 量子点,具有激发光谱窄,激发波长连续分布,光化学稳定性好等光谱特征,与 CdS 和 CdSe 量子点相比,CdTe 量子点具有更大的激子半径,在相同的尺寸条件下具有更强的量子尺寸效应<sup>[8]</sup>。相对于单核量子点,核壳结构量子点能够钝化核表面缺陷,减少荧光猝灭中心,提高量子产率。并且可以增强量子点稳定度,而且会降低非辐射复合,提高材料的光学以及电学性能<sup>[9]</sup>。因此深入探讨单核量子点以及核壳结构量子点尺寸的变化对其非线性吸收特性有怎样的影响具有重要意义。

文中主要利用 Top-hat Z 扫描技术研究了不同尺寸 CdTe 量子点和 CdTe/CdS 量子点的非线性吸收特性及量子尺寸效应,并对其机制进行了分析。

## 1 样品

### 1.1 CdTe 量子点的制备

用 1 mol/L 的 NaOH 溶液将含有巯基乙酸稳定剂的 CdCl<sub>2</sub> 溶液 pH 值调节为 11.2,再用高纯 N<sub>2</sub> 将溶液在密闭体系中脱氧保护。在适当的搅拌速度下向溶液中加入 NaH<sub>2</sub>Te 溶液,并加热到 96 ℃,控制回流时间分别为 2、3、4 h,得到三个不同尺寸的 CdTe 量子点水溶液,将这三个样品分别标记为 CdTe<sub>1</sub>

(4 h)、CdTe<sub>2</sub>(3 h)、CdTe<sub>3</sub>(2 h)。

使用紫外分光光度计分别做了 CdTe<sub>1</sub>(4 h)、CdTe<sub>2</sub>(3 h)、CdTe<sub>3</sub>(2 h)的吸收光谱,如图 1 所示。

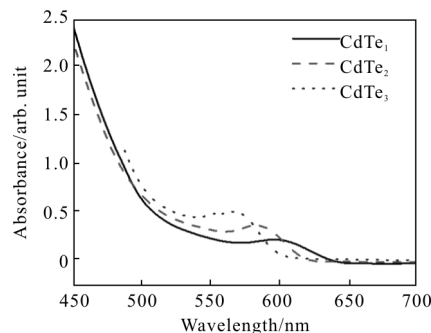


图 1 CdTe 量子点紫外可见吸收谱

Fig.1 UV-Vis absorbance spectra of CdTe

### 1.2 CdTe/CdS 量子点的制备

取 100 mL 制好的 CdTe 溶液置于 250 mL 三颈瓶中,通入 N<sub>2</sub> 并搅拌。然后加入 0.012 2 g 硫脲,用 1 mol/L 的 NaOH 将溶液 PH 值调为 10。加热到 90 ℃,控制反应回流时间为 15 min,35 min,6 h。即得到三个不同壳层厚度的核壳 CdTe/CdS 量子点样品,壳层厚度不同即代表其尺寸不同。将其分别标记为 CdTe/CdS<sub>1</sub>(6 h)、CdTe/CdS<sub>2</sub>(35 min)、CdTe/CdS<sub>3</sub>(15 min)。使用紫外分光光度计分别做了三个样品的吸收光谱,如图 2 所示。

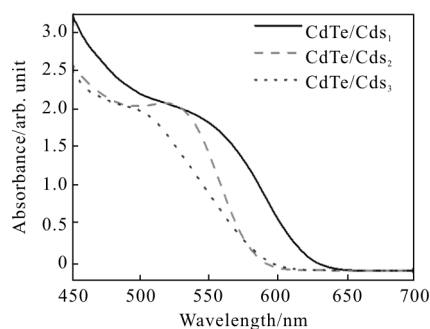


图 2 CdTe/CdS 量子点紫外可见吸收谱

Fig.2 UV-Vis absorbance spectra of CdTe/CdS

## 2 实验

此次实验使用 Top-hat Z 扫描系统,光路如图 3 所示。光源通过扩束系统后,光斑的直径扩大到 70 mm,再用直径为  $d=8$  mm 的小孔 A<sub>1</sub> 产生 Top-hat 光。通过透镜 L 会聚,测得焦距  $f=400$  mm。然后将样品放到标准样品池内,再放在微动平台上,由计算机控制,慢慢沿着 z 轴移动。透过样品的光由探测器 D<sub>1</sub>

接收,  $D_2$  探测器用来监测激光脉冲的能量波动。

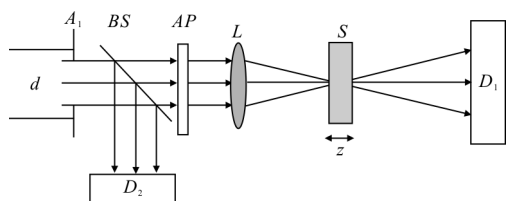


图 3 Top-hat Z 扫描实验装置示意图

Fig.3 Schematic of the Top-hat Z-scan experimental device

### 2.1 CdTe 量子点开孔 Z 扫描

纳秒开孔 Z 扫描实验选用 Continuum 公司的 Nd:YAG 激光器为光源, 其激光波长为 532 nm, 脉宽为 4 ns, 束腰半径为 21  $\mu\text{m}$ , 重复频率 10 Hz, 入射到样品上的单脉冲能量为 1  $\mu\text{J}$ , 样品池厚度为 2 mm。CdTe<sub>1</sub>(4 h)、CdTe<sub>2</sub>(3 h)、CdTe<sub>3</sub>(2 h) 的线性透过率分别为 84%、80%、81%。将  $D_1$  探测器采集到的数据进行归一化处理, 得到纳秒激光脉冲作用下三种不同尺寸 CdTe 量子点的非线性吸收特性曲线, 如图 4(a)所示。

皮秒开孔 Z 扫描实验选用 EKSPLA 公司的 Nd:YAG 脉冲激光器为光源, 其激光中心波长为 532 nm, 脉宽为 21 ps, 束腰半径为 21  $\mu\text{m}$ , 频率为 10 Hz, 入射到样品上的能量为 0.35  $\mu\text{J}$ 。CdTe<sub>1</sub>(4 h)、CdTe<sub>2</sub>(3 h)、CdTe<sub>3</sub>(2 h) 三个样品的线性透过率分别为 84%、78%、79%。将  $D_1$  探测器采集到的数据进行归一化处理, 得到皮秒激光脉冲作用下三种不同尺寸 CdTe 量子

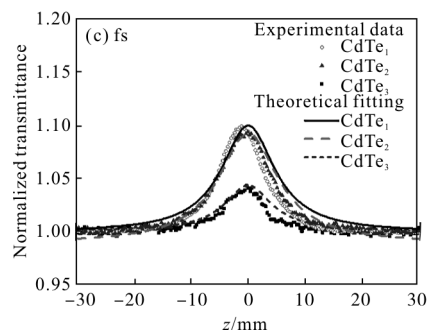
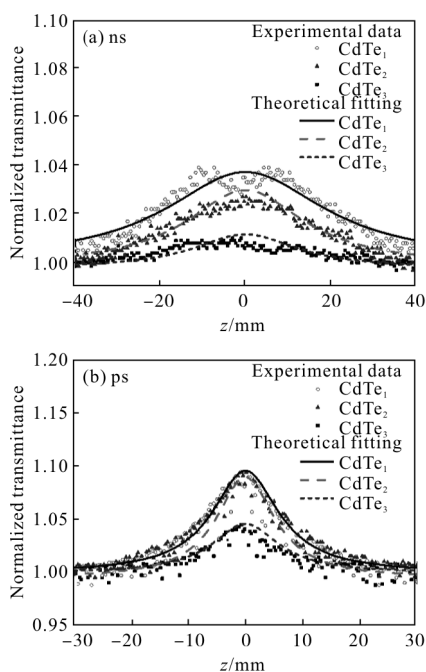


图 4 不同激光脉冲作用下 CdTe 开孔 Z 扫描透过率变化曲线

Fig.4 Open-aperture Z-scan transmittance curves of CdTe under different laser pulse

点的非线性吸收特性曲线, 如图 4(b)所示。

飞秒开孔 Z 扫描实验中的光源选用 Light Conversion 公司的 Pharos 锁模 Yb:KGW 激光器, 其激发光中心波长为 532 nm, 脉宽为 190 fs, 束腰半径为 11.4  $\mu\text{m}$ , 重复频率 10 Hz, 入射到样品上的激光能量为 70 nJ。CdTe<sub>1</sub>(4 h)、CdTe<sub>2</sub>(3 h)、CdTe<sub>3</sub>(2 h) 三个样品的线性透过率分别为 84%、79%、79%。将  $D_1$  探测器采集到的数据进行归一化处理, 得到飞秒激光脉冲作用下三种不同尺寸 CdTe 量子点的非线性吸收特性曲线, 如图 4(c)所示。

### 2.2 CdTe/CdS 量子点开孔 Z 扫描

该实验的条件与上述 CdTe 飞秒开孔 Z 扫描实验均相同, 入射到样品上的激光能量为 60 nJ, CdTe/CdS<sub>1</sub>、CdTe/CdS<sub>2</sub>、CdTe/CdS<sub>3</sub> 的线性透过率分别为 84%、84%、70%。把  $D_1$  探测器采集到的数据进行归一化, 得到飞秒激光脉冲作用下三种不同尺寸核壳结构 CdTe/CdS 量子点的非线性吸收特性曲线, 如图 5 所示。

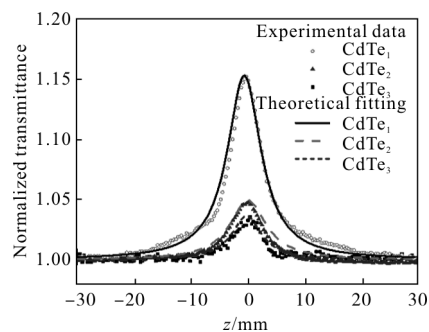


图 5 飞秒激光脉冲作用下 CdTe/CdS 开孔 Z 扫描透过率变化曲线

Fig.5 Open-aperture Z-scan transmittance curves of CdTe/CdS under fs laser pulse

为了排除水对实验的影响,在同样的实验条件下分别对水进行了开孔 Z 扫描测试,如图 6 所示。

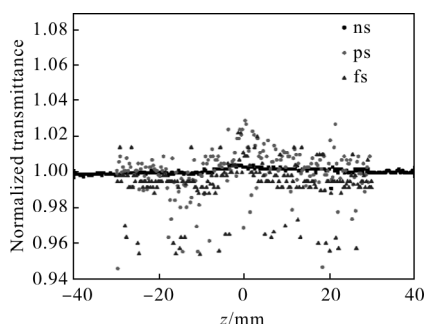


图 6 水的开孔 Z 扫描透过率变化曲线

Fig.6 Open-aperture Z-scan transmittance curves of H<sub>2</sub>O

### 3 理论

实验装置如图 3 所示。在焦点( $z=0$ )附近处的聚焦 Top-hat 光束的场分布通过洛梅尔方程得到<sup>[10]</sup>。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 光焦点的爱里斑半径为  $1.22 \lambda F$ ,其中  $F=f/d$ 。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:

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

式中: $r$ 为垂直于在 $z$ 轴的坐标; $z$ 为样品的位置; $P$ 为 Top-hat 光束的功率; $\lambda$ 为激光束的波长; $J_1$ 为一阶贝塞耳函数。光强  $I(r, z) = |E(r, z)|^2$ 。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:

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

式中: $k=2\pi/\lambda$ 为波矢; $L_{\text{eff}}=(1-e^{-\alpha})/\alpha$ 为样品有效厚度; $\alpha$ 为线性吸收系数,样品在焦点处的非线性相移为  $\Phi_0 = kL_{\text{eff}}n_2I_0$ ,  $I_0$ 为焦点处的轴上光强。

开孔的透过率取一级近似为:

$$T(z) = 1 - \frac{q_0(z, 0)}{2\sqrt{2}} \quad (3)$$

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

$$\beta = \frac{z^{3/2}[1-T(0)]}{I(0)L_{\text{eff}}} \quad (4)$$

式中: $T(0)$ 为  $z=0$  处的开孔透过率。

### 4 实验结果及分析

图 1 为 CdTe<sub>1</sub>、CdTe<sub>2</sub>、CdTe<sub>3</sub> 的紫外可见吸收光

谱。第一吸收峰位分别为 561、538、515 nm,其存在表明了很强的激子吸收<sup>[11]</sup>,吸收峰波长依次递减,说明单核 CdTe 量子点的合成质量较高,能够很好的体现量子尺寸效应。根据第一吸收峰的位置可以确定文中 CdTe<sub>1</sub>、CdTe<sub>2</sub>、CdTe<sub>3</sub> 量子点的粒子尺寸分别为 3.1、2.6、2.2 nm。同时可以算出其带宽分别为 CdTe<sub>1</sub>、CdTe<sub>2</sub> 与 CdTe<sub>3</sub> 量子点的带宽分别为 2.20、2.31、2.41 eV。

图 2 为三个不同尺寸核壳 CdTe/CdS 量子点的吸收光谱,CdTe/CdS<sub>1</sub> (6 h)、CdTe/CdS<sub>2</sub> (35 min)、CdTe/CdS<sub>3</sub>(15 min)对应的第一吸收峰的位置分别为 560、529、507 nm,可以算出三个样品带宽为 2.21、2.34、2.44 eV。第一吸收峰波长依次递减,说明核壳 CdTe/CdS 的合成质量较高,能很好地体现量子尺寸效应。根据第一吸收峰位可以计算出粒子尺寸分别为 3.2、2.9、2.5 nm。

图 6 为水开孔 Z 扫描结果,可以看出,曲线接近一条直线,并没有明显的非线性吸收现象,说明溶剂水对非线性吸收的影响非常小,所以可以忽略水对实验的影响。

由图 4(a)~(c) CdTe 开孔 Z 扫描的实验结果可以看出,实验数据与理论拟合表现出了很好的一致性。在相同的外界条件下,纳秒、皮秒、飞秒激光脉冲激发下 CdTe<sub>1</sub>、CdTe<sub>2</sub>、CdTe<sub>3</sub> 三个样品的非线性吸收特性均表现为饱和吸收。波长为 532 nm 时,对应一个光子能量为 2.33 eV, CdTe<sub>3</sub> 量子点禁带宽度( $E_g$ )为 2.41 eV,满足  $E < E_g < 2E$ ,所以, CdTe<sub>3</sub> 量子点的饱和吸收特性主要来源于双光子吸收的作用, CdTe<sub>1</sub> 与 CdTe<sub>2</sub> 量子点均来源于单光子吸收。

从图 4 中可以看出靠近焦点位置,随着量子点尺寸的减小,透过率明显减少,代表 CdTe 量子点的非线性吸收特性增强。通过拟合,得到 CdTe 量子点在不同激光脉冲作用下的非线性吸收系数,如表 1

表 1 CdTe量子点的非线性吸收特性对比

Tab.1 Comparison of nonlinear absorption properties of CdTe QDs

Sample/nm	$\beta(\text{ns})/\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$	$\beta(\text{ps})/\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$	$\beta(\text{fs})/\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$
CdTe <sub>1</sub> (3.1)	$-0.64 \times 10^{-10}$	$-3.13 \times 10^{-12}$	$-3.85 \times 10^{-14}$
CdTe <sub>2</sub> (2.6)	$-1.29 \times 10^{-10}$	$-6.49 \times 10^{-12}$	$-9.26 \times 10^{-14}$
CdTe <sub>3</sub> (2.2)	$-1.44 \times 10^{-10}$	$-6.70 \times 10^{-12}$	$-9.56 \times 10^{-14}$

所示。可以看出,在不同激光脉冲作用下,随着量子点尺寸的减小,非线性吸收系数增加。

CdTe/CdS 飞秒开孔 Z 扫描实验结果如图 5 所示,可以看出核壳结构 CdTe/CdS 量子点同样表现出饱和吸收特性。其中,CdTe/CdS<sub>3</sub> 量子点的饱和吸收特性主要是双光子吸收的作用,CdTe/CdS<sub>1</sub> 和 CdTe/CdS<sub>2</sub> 量子点主要为单光子吸收。随着 CdTe/CdS 量子点包壳时间的减少,即壳层厚度变小,非线性吸收特性增加。通过对开孔 Z 扫描结果进行理论拟合,得出在飞秒激光脉冲作用下 CdTe/CdS<sub>1</sub>、CdTe/CdS<sub>2</sub>、CdTe/CdS<sub>3</sub> 量子点的非线性吸收系数,如表 2 所示。可以看出随着 CdTe/CdS 量子点包壳时间的减少,壳层厚度减小,量子点尺寸减小,非线性吸收系数增大,表现出明显的量子尺寸效应。

由表 1 和表 2 对比可以得出结论,核壳结构 CdTe/CdS 量子点的非线性吸收特性增加明显高于单核 CdTe 量子点。相对于 CdTe 量子点,非线性吸收特性增强的主要原因是由于核壳结构量子点表面缺陷低于单核结构量子点,激子态发光占主导。

根据 CdTe 量子点和 CdTe/CdS 量子点飞秒开孔 Z 扫描实验结果,可以看出 CdTe 量子点和 CdTe/CdS 量子点均表现出明显的量子尺寸效应,主要是由于量子点尺寸减小,1S 电子态的粒子数减小的过程随之加快;量子点的尺寸越小,其位于表面的原子越多,表面缺陷也会随之增加,表面缺陷态对带边载流子的俘获和释放的速度增加,非线性吸收也随之增强。

表 2 CdTe/CdS 量子点的非线性吸收特性对比

Tab.2 Comparison of nonlinear absorption properties of CdTe/CdS QDs

Samples/nm	$\beta(\text{fs})/\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$
CdTe/CdS <sub>1</sub> (3.2)	$-0.39 \times 10^{-13}$
CdTe/CdS <sub>2</sub> (2.9)	$-0.52 \times 10^{-13}$
CdTe/CdS <sub>3</sub> (2.5)	$-1.77 \times 10^{-13}$

## 5 结 论

文中使用 Top-hat Z-scan 技术对单核 CdTe 量子点和核壳 CdTe/CdS 量子点的非线性吸收特性进行了测量。纳秒、皮秒、飞秒激光脉冲作用下单核结

构 CdTe 量子点与飞秒激光脉冲作用下核壳结构 CdTe/CdS 量子点的非线性吸收特性均表现为饱和和吸收,单光子吸收和双光子吸收为不同激光脉冲激发下非线性吸收的起因。实验证明 CdTe/CdS 量子点比 CdTe 量子点的非线性吸收更强,主要是由于核壳结构量子点表面缺陷低于单核结构量子点。飞秒激光脉冲作用下单核 CdTe 量子点和核壳 CdTe/CdS 量子点均表现出良好的量子尺寸效应,即随着量子点尺寸的减小,非线性吸收特性增加,主要是由于比表面积的增大,表面原子被缺陷态俘获的几率增大,导致非线性吸收增强。量子尺寸效应及其饱和吸收特性使得这两种量子点材料具有很大的应用前景。

## 参考文献:

- [1] Kumbhakar P. Observation of nonlinear optical effects in some semiconductor quantum dot materials using Nd:YAG laser radiation [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2011, 19(2): 228-236.
- [2] Wang Jianbo, Cui Lijuan, Han Suqin, et al. Size-dependent active effect of CdTe quantum dots on luminol-KIO<sub>4</sub> chemiluminescence system for levodopa detection[J]. *Applied Spectroscopy*, 2015, 69(6): 699-704.
- [3] Bao Qiaoliang, Loh Kianping. Graphene photonic, plasmonics, and broadband optoelectronic devices [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(5): 3677-3694.
- [4] Zhu Qihai, Zhao Changming, Zhang Yichen, et al. Development of laser cell technology [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2016, 24(10s): 316-322. (in Chinese) 朱启海, 赵长明, 张逸辰, 等. 激光电池技术进展[J]. 光学精密工程, 2016, 24(10s): 317-322.
- [5] Li Zhengshun, Yue Yuanyuan, Zhang Yanxia, et al. Electron transfer mechanism of butylamine-capped CdSe quantum dot sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films [J]. *Chinese Optics*, 2015, 8(3): 428-438. (in Chinese) 李正顺, 岳圆圆, 张艳霞, 等. 丁胺包裹的 CdSe 量子点敏化的 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜电子转移机制 [J]. 中国光学, 2015, 8(3): 428-438.
- [6] 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.
- [7] Guo Min, Zhu Xiurong, Li Hejun. Optical transmittance properties for CdS films in CdTe–HgCdTe tandem solar cells [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(6): 0621003. (in Chinese)  
郭珉, 朱秀荣, 李贺军. CdTe–HgCdTe 叠层太阳电池 CdS 窗口层透射光谱性能研究 [J]. 红外与激光工程, 2016, 45(6): 0621003.
- [8] Du Kai, Mu Xiaoyong, Yu Dabin, et al. Synthesis and nonlinear optical properties of high quality ternary Cd<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>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<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>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.
- [9] Sichert J A, Tong Y, Mutz N, et al. Quantum size effect in organometal halide perovskite nanoplatelets[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6521–6527.
- [10] Wang J, Sheik-Bahae M, Said A A, et al. Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1994, 11(6): 1009–1017.
- [11] Burda Clemens, Chen Xiaobo, Narayanan Radha, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. *Chem Inform*, 2005, 36(27): 1002–1124.