

文章编号:1001-5078(2023)09-1325-08

· 激光应用技术 ·

皮秒激光下超小型 BPQDs 非线性光学性质研究

李路遥^{1,2}, 张恒伟², 王芳芳³, 朱宝华¹, 顾玉宗¹

(1. 河南大学物理与电子学院, 河南 开封 475000; 2. 中国人民解放军 63891 部队, 河南 洛阳 471000;

3. 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘要:近年来,黑磷量子点(Black Phosphorus Quantum Dots, BPQDs)线性和非线性光学(Non-linear Optical, NLO)性质的研究取得了一定进展,但 BPQDs 尺寸依赖的 NLO 特性的研究仍有待开展。本文研究了 5 nm 以下三种不同尺寸的超小型 BPQDs 的 NLO 行为,结果表明,尺寸为 2.3 nm 的 BPQDs 比 4.1 nm 的 BPQDs 的 NLO 吸收系数和极化率增加了近一倍,归因于量子限制效应和光致偶极矩的变化,时域有限差分(FDTD)仿真结果证实了这一原因。这项研究证实了调节超小型 BPQDs 的尺寸是增强其非线性光学效应的一种有效手段,并表明超小型 BPQDs 在光学和光电器件领域内具有潜在应用价值。

关键词: PQDs; 三阶 NLO 性质; FDTD 仿真

中图分类号: TN954; TN958.98 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2023.09.004

Picosecond laser nonlinear optics properties of ultra-small BPQDs

LI Lu-yao^{1,2}, ZHANG Heng-wei², WANG Fang-fang³, ZHU Bao-hua¹, GU Yu-zong¹

(1. Henan University College of Physics and Electronics, Kaifeng 475000, China;

2. The Unit No. 63891 of PLA, Luoyang 471000, China;

3. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: In recent years, some progress has been made in the study of the Nonlinear optics and Nonlinear Optical (NLO-NLO) properties of Black Phosphorus Quantum Dots (BPQDs), but the size-dependent NLO properties of BPQDs remain to be studied. In this paper, the NLO behavior of BPQDs with different sizes under 5 nm has been studied. The results show that the NLO absorption coefficient and polarizability of BPQDs with size of 2.3 nm are nearly twice as large as those of BPQDs with size of 4.1 nm, due to the quantum confinement effect and the variation of the photoinduced dipole moment, finite-difference time-domain method (FDTD) simulations confirm this. This study confirms that nonlinear optics BPQDs is an effective way to enhance their efficiency and shows potential applications in the fields of optics and optoelectronic devices.

Keywords: PQDs; third-order NLO property; FDTD simulation

1 引言

研究发现,纳米级黑磷(BP)具有优异的非线性吸收及折射特性,在光子和光电子器件方面具有重要的应用价值。BP 纳米片(Black Phosphorus Nanoflakes, BPNFs)的线性和非线性光学性质可通过改变其层数和

横向尺寸调控。随着层数和尺寸的减小^[1-3], BPNFs 的非线性效应更加明显。由于边缘态和量子尺寸限制效应,较小尺寸的 BP 具有较高的三阶 NLO 极化率和较高的品质因数(FOM),这意味着尺寸较小的 BP 可能更加适合应用在激光调制技术方面。BPQDs 是

作者简介:李路遥,男,硕士,研究方向为二维材料的非线性光学行为及应用。E-mail: luyao961108@163.com

收稿日期:2022-11-05;修订日期:2022-12-26

BP 的零维存在形式,已经被证实具有非线性饱和吸收特性,在宽波长范围内同样表现出了明显的非线性饱和吸收效应^[4-5]。超短脉冲激光器以及饱和吸收镜的研制离不开性质优异的饱和吸收体^[6-7],因此, BPQDs 的饱和吸收性质和宽带吸收范围性质使其在光子器件中得到广泛应用。

Niu 等人^[8]通过使用先进的时间相关密度泛函理论系统地研究了 BPQDs 的尺寸相关的电子、光学吸收和发射特性,并表明由激发态弛豫引起的结构畸变导致 BPQDs 产生了斯托克斯位移。然而, BPQDs 的 NLO 响应与尺寸的关系尚未在实验中得到证实。我们之前的研究^[9]中发现尺寸差异为 1.4 nm 的 CdSe 量子点的双光子吸收和非线性折射系数相差约 8.1 倍,并且 NLO 系数随着尺寸的减小而逐渐增加,最后得出是由于光电偶极矩和局部电场的影响导致产生这一变化。因此,为了使 BPQDs 在光通信、光计算、信息存储和信号处理等各种光子和光电器件方面更具应用前景,有必要通过试验研究进一步探索 BPQDs 的 NLO 性质的尺寸依赖特性。

首先通过矿化剂法制备出高质量的 BP 单晶,然后分别采用热化学法和分段离心技术获得不同尺寸的 BPQDs 溶液。采用皮秒脉冲激光 Z-扫描技术研究了其三阶非线性光学性质。我们的结果表明超小型 BPQDs 的非线性光学性质会随着尺寸的减小而增强。量子尺寸限制效应和光致偶极矩的变化引起的空间电场改善是导致其非线性光学性质增强的主要因素。综上所述,研究 BPQDs 的尺寸相关 NLO 性质对黑磷光学性质探索的补充,也为进一步使纳米级 BP 在光子、光电子器件中的应用提供实验依据和理论分析。

2 实验方法

2.1 材料及测试仪器

实验所用到的化学药品、试剂及厂家如下:红磷(上海阿拉丁试剂有限公司)、锡(天津市科密欧试剂有限公司)、碘(上海阿拉丁试剂有限公司)、N-甲基-2-吡咯烷酮(上海阿拉丁试剂有限公司)、盐酸(开封市开化化工有限公司)。

测试仪器:场发射扫描电子显微镜(卡尔蔡司公司)。场发射透射电子显微镜图像使用电子显微镜 JEM-2100(JEOL 有限公司,日本),X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance, 德国),拉曼光谱是在 ren-

ishawrm-1000 激光拉曼显微镜系统上拍摄的,紫外-可见光谱通过 PerkinElmer Lambda 35 紫外-可见光谱仪(安捷伦公司,美国)得到,使用 Perkinelmerls55 荧光光谱仪上记录荧光光谱,稳态荧光光谱和时间分辨荧光光谱用 FLS980E-S1S1-tm(爱丁堡仪器有限公司,英国)检测。用于 NLO 测量的激光源是 Nd:YAG 激光系统(EKSPLA, PL2251),波长为 532 nm,脉宽为 30 ps,重复频率为 10 Hz。激光的脉冲能量空间分布是高斯分布,使用双能量检测器记录单个激光脉冲的输入和输出能量。

2.2 BP 的制备

块状黑磷的制备流程如图 1 所示。将 1000 mg 红磷、500 mg 锡粉和 260 mg 碘放入石英管中,在高真空状态下密封,置于单一温区的管式炉中加热。温度在 600 min 内升至 700 °C 并保持 600 min,然后以 35 °C/h 的速率降至 400 °C,然后自然冷却。将产物放入盐酸和水的混合液(盐酸:水 = 5:1)中静置 24 h,然后用除氧去离子水和无水乙醇分别洗涤数次,最后在 50 °C 的真空烘箱中干燥 24 h。将干燥后的 BP 置于避光充满氩气的手套箱中,以备进一步用于实验分析。

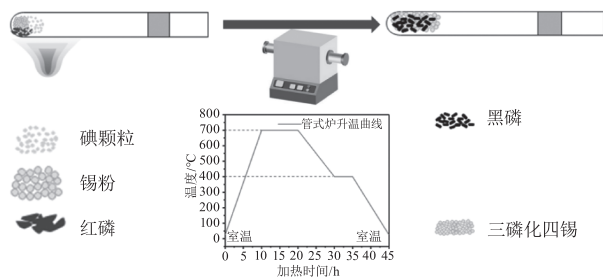


图 1 矿化剂法制备块状 BP 流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of bulk BP by mineralizer method

2.3 超小型 BPQDs 的制备

采用热化学法制备黑磷量子点。首先在充满氩气的手套箱中,向 10 ml 的 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中添加 50 ml 块体黑磷和 100 mg 氢氧化钠并研磨成“粉浆”。然后添加 40 ml 的 NMP 并放置在高功率超声机中持续超声 30 min,期间保持避光。然后在 140 °C 的油浴锅内反应 6 h,期间使用氮气保护。反应完成后,得到的深色溶液就是黑磷量子点溶液。将反应得到的溶液先以 4000 r/min 的转速离心 20 min,取 2/3 上清液得到的沉淀为相对尺寸较大的黑磷量子点,样品称为 4 k。接

着将上清液继续以7000 r/min的转速离心 20 min, 得到的沉淀为中等尺寸的黑磷量子点, 然后再将其溶于 NMP 中, 把它称为7 k。最后将上清液继续以同样的转速离心 20 min, 得到的沉淀物, 干燥后再将其溶于 NMP 中, 称为10 k。具体制备流程如图 2 所示。此时, 得到了三种经过分段离心技术产生的黑磷量子点溶液。

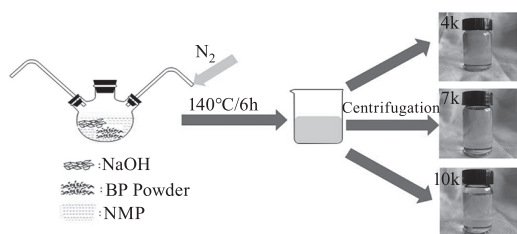


图 2 不同尺寸 BPQDs 的制备流程图

Fig.2 Schematic diagram of the preparation of BPQDs of different sizes

2.4 FDTD 仿真

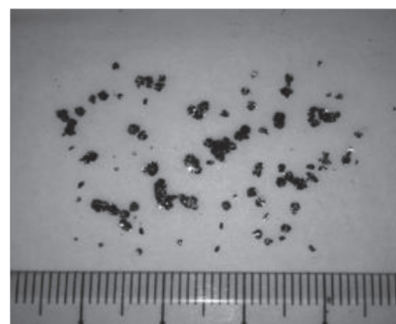
使用时域有限差分 (FDTD) 仿真商业软件 (FDTD Lumerical Solutions) 模拟电场的强度和空间分布。使用高斯光为入射光源, 入射波长为 532 nm, 能量沿 y 轴正方向传播。由于测试中使用的溶剂是 NMP ($n = 1.47$), 因此将恒定背景折射率设置为 1.47。黑磷材质的光学参数是通过修改 Qing 等人报道的太赫兹范围内黑磷的折射率来设置的^[9]。在本文的仿真方案中, 根据实验结果对三种不同尺寸的 BPQDs 进行建模, 直径分别为 2.3 nm、2.9 nm 和 4.12 nm。每个尺寸的 BPQDs 都构造成 4×4 平面阵列。每个阵列中 BPQDs 的间距为 1 nm。所有仿真模拟在 x 和 y 方向上都是周期性的, 并且在 z 方向上使用完美匹配层 (Perfect Matched Layer, PML)。

3 结果与讨论

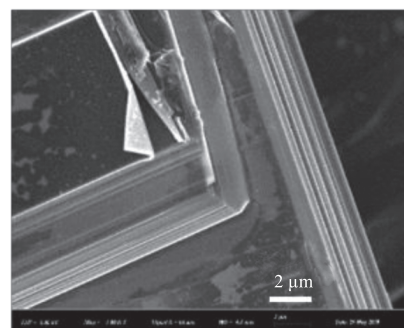
3.1 XRD 及 Raman 光谱分析

图 3(a) 显示了制备的具有金属光泽块状 BP 实拍照片。图 3(b) 是 BP 的扫描隧道电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图片, 比例尺为 $2 \mu\text{m}$, 可以看出制备的 BP 具有明显的层状结构, 且表面在电镜下观察较为平整光滑, 表明制备的 BP 单晶具有较高的品质。图 3(c) 是块状 BP 的 X 射线衍射 (Diffraction of X-rays, XRD) 图, 图中可以明显的观察到四个位于不同峰位的衍射峰, 分别对应 BP 的 (020)、(040)、(060)、(080) 晶面, 说明所制备的 BP 单晶属于正交晶系, 对应的标准卡为 PDF# 73-1358。另外, XRD 图中 BP 的特征衍射峰具有

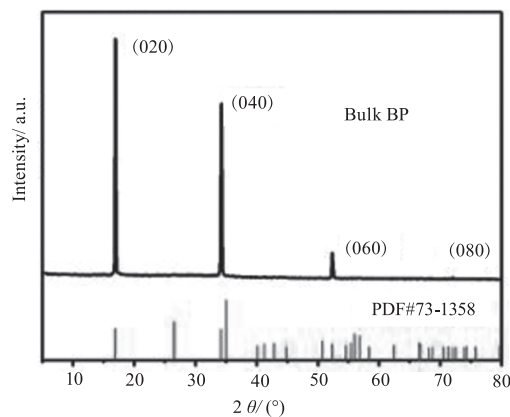
很高的峰强度, 说明所制备的 BP 的结晶性较好。图 3(d) 描述了块状 BP 和 BPQDs 的拉曼图谱, 采用的激发波长为 532 nm, 在波数为 361 cm^{-1} , 437 cm^{-1} 和 465 cm^{-1} 处分别存在明显的振动峰, 分别归因于 BP 原子结构中的 Ag_1 , B_2g 和 Ag_2 声子模式引起的振动。测得的 BPQDs 的拉曼振动峰强度低于块体 BP 的拉曼振动峰强度, 这是因为相比于块状 BP, BPQDs 的尺寸较小, 在空气中更容易氧化, 因此可以认为是因为磷原子氧化引起的振动峰强度减弱。对比 BP 和 BPQDs 的拉曼峰位, 发现 BPQDs 的峰位有明显的蓝移, 这是由于 BPQDs 的平均厚度相对较低。可以得出结论, 采用的矿化剂法和热化学法是一种制备 BP 及 BPQDs 的有效方法。



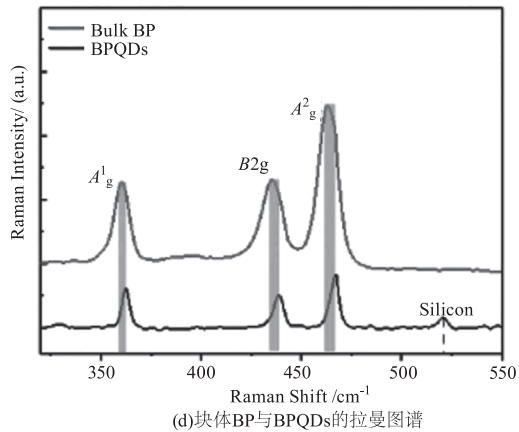
(a) 矿化剂法制备的块体 BP 实物图



(b) 块体 BP 的 SEM 图



(c) 块体 BP 的 XRD 图谱



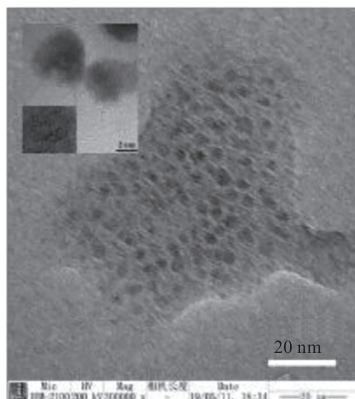
(d)块体BP与BPQDs的拉曼图谱

图 3 矿化剂法制备的块体 BP 实物图、SEM 图、XRD 图谱及块体 BP 与 BPQDs 的拉曼图谱

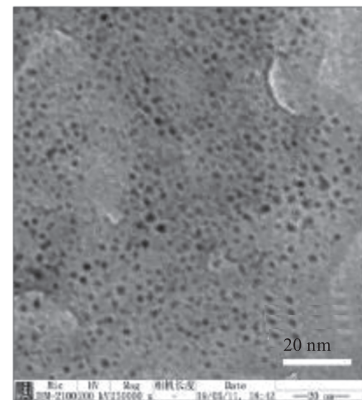
Fig. 3 Real SEM, XRD and Raman pictures of BP or BPQDs

3.2 形貌及线性光学性质

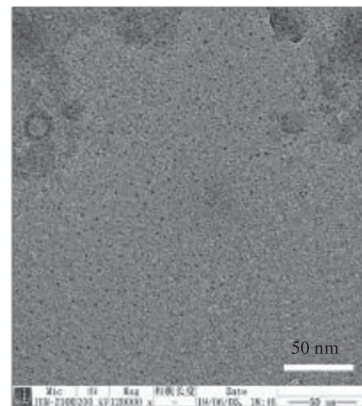
为了研究所制备的 BPQDs 形貌结构,分别对 4k r/min、7k r/min 和 10k r/min 离心速度下所制备的 BPQDs 进行了透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)分析。其中图 4(a)中的插图为高分辨透射电子显微镜(High Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM)下的 BPQDs 的图像,图中观测到的间距为 0.256 nm 的晶格条纹对应的是 BP 的(040)晶面。图 4(a)、(b)、(c)分别对应样品 4 k、7 k、10 k 的 BPQDs 的 TEM 图像,从图 4(a)、(b)、(c)中可以看出,在不同离心速度下,所有的 BPQDs 均有良好的分散性,比例尺为 20 nm。并且, BPQDs 的尺寸会随着离心速度的增加而改变。分别对这三种 BPQDs 的尺寸进行了统计,图 4(d)、(e)、(f)分别是对应图 4(a)、(b)、(c)的 BPQDs 尺寸统计图,可以发现样品 4 k 的 BPQDs 的尺寸约为 4.1 nm,样品 7 k 的尺寸约为 2.9 nm,样品 10 k 的尺寸约为 2.3 nm。



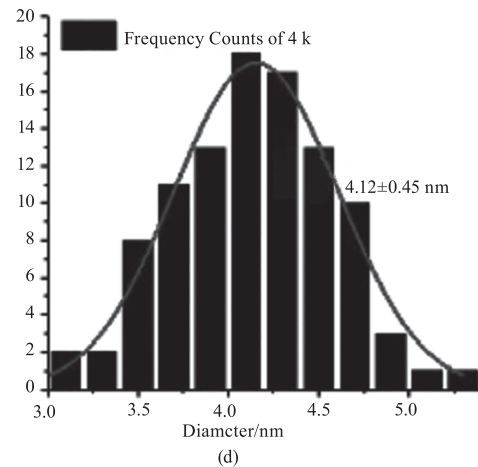
(a)



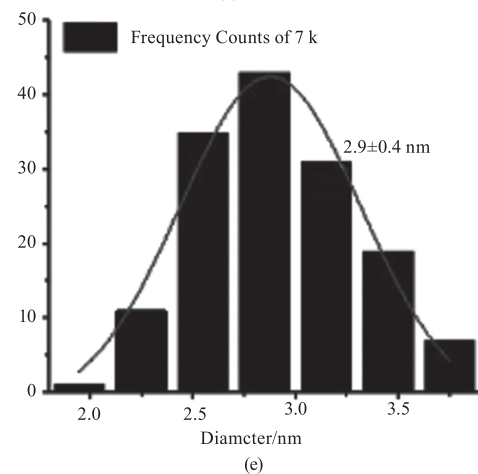
(b)



(c)



(d)



(e)

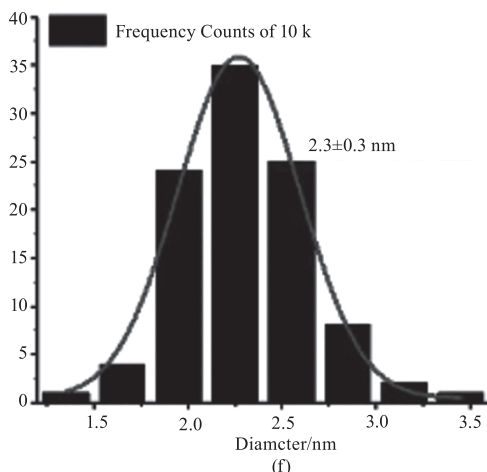


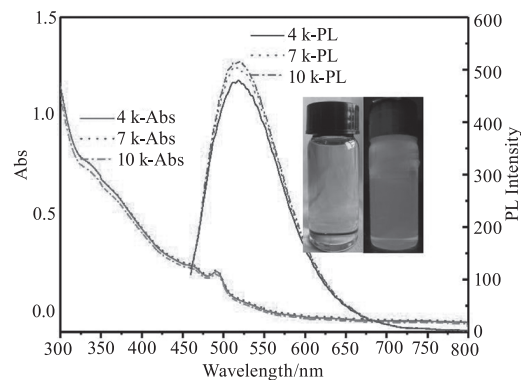
图4 不同样品的BPQDs的形貌结构
Fig.4 Monphology of prepared BPQDs

图5描述了所制备的不同尺寸的BPQDs的线性光学性质。其中图5(a)实线表示的是BPQDs的紫外-可见吸收光谱图,三种不同尺寸的BPQDs的吸收图中均在496 nm处出现一个明显的吸收峰。虚线是量子点的光致发光光谱图。用波长为442 nm的光激发样品后,三种样品均在511 nm左右产生了一个明显的荧光峰。制备的BPQDs的光学带隙(E_g)可通过紫外-可见吸收光谱并由公式 $(Ah\nu)^2 = h\nu - E_g$ 作图(x 轴为 $h\nu$, y 轴为 $(Ah\nu)^2$)计算。其中, A 表示吸光度, $h\nu$ 表示光子能量。作图后反向延伸曲线切线与 x 轴相交点即为BPQDs光学带隙约2.5 eV,而BPQDs带隙理论上最大可达到2.1 eV,原因是测试所用的溶剂是NMP,而BPQDs在NMP中表现出的光学带隙通常较大,为2.0~2.86 eV。其中图5(a)中的插图是样品7k的实拍图和BPQDs溶液的光学图像,可以发现溶液在紫外灯(波长为375 nm)照射下发出的是蓝绿色光,这与荧光光谱中的510 nm出现的荧光发射峰基本吻合。通过紫外-可见吸收曲线可以计算出BPQDs的线性吸收率大概是40%,对应计算出来的线性光学吸收系数 $\alpha_0 \approx 4.4 \text{ L/g} \cdot \text{cm}^{-1}$,BPQDs在NMP中的线性折射率约为1.47。图5(b)是不同尺寸量子点的荧光寿命图(虚线),BPQDs的荧光衰减曲线随着量子点尺寸的减小而增加。通过参数拟合(实线),并根据计算荧光寿命公式(1):

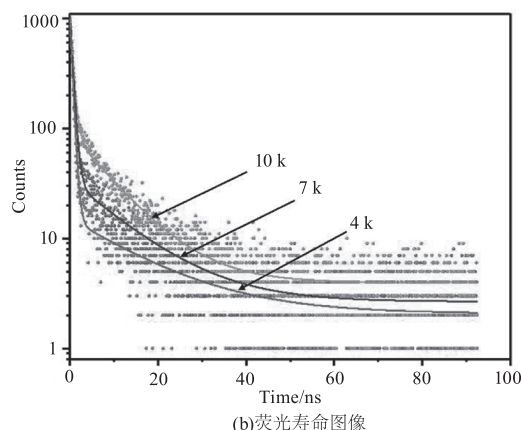
$$\tau_{ave} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (1)$$

计算得到三种尺寸BPQDs的平均寿命分别是1.2 ns(4 k)、1.8 ns(7 k)及5.1 ns(10 k),可以看出,BPQDs的寿命是随着尺寸的减小而逐渐增加。

导致量子点寿命的增加原因可归因于是BP晶体对光、水、氧气的敏感性较高,因此BPQDs的尺寸越小,量子点表面缺陷态越多,导致载流子重组过程受到抑制,使寿命增加。结合透射电子显微镜图像和三种样品的荧光寿命大小可以确定所采用的热化学法和分段离心技术可以得到尺寸可控的BPQDs。



(a)不同尺寸的BPQDs的紫外-可见吸收光谱图和光致发光光谱图



(b)荧光寿命图像

图5 不同尺寸BPQDs的线性光学性质

Fig.5 Linear optical properties of different size BPQDs

3.3 Z-扫描结果分析

为了研究BPQDs的非线性光学性质与尺寸之间的关系,使用Z-扫描技术对三种不同尺寸的BPQDs三阶非线性光学性质进行了测试。首先,先将实验中所用的NMP溶剂和空的比色皿放入Z-扫描系统中进行测量,测试过程中发现无论是开孔还是闭孔Z-扫描测试,均无明显的非线性特征曲线。因此,可以排除NMP和比色皿对样品的测试结果的影响。

图6(a)、(b)分别是样品在10 μJ激光能量下的开孔和闭孔/开孔曲线,其中图中的散点是测试结果,实线为拟合结果。从开孔Z-扫描图中可以看出,三种尺寸的BPQDs均在焦点处出现一个对称的峰,说明饱和和吸收主导了BPQDs的非线性光学吸收过程。另外,三种尺寸的BPQDs饱和吸收峰强度是

随着量子点尺寸的减小而增加。峰的高度可以间接体现出材料的饱和吸收系数变化,即吸收峰越强,饱和吸收效应越强,其非线性饱和吸收系数越大。图 6(b)是闭孔/开孔图,从 $-Z$ 到 $+Z$ 移动过程中,三个样品在焦点前后均展现出先谷后峰的趋势且峰谷差也随尺寸减小而增大。符合 BPQDs 具有符号为正的的非线性折射率和自聚焦性质。

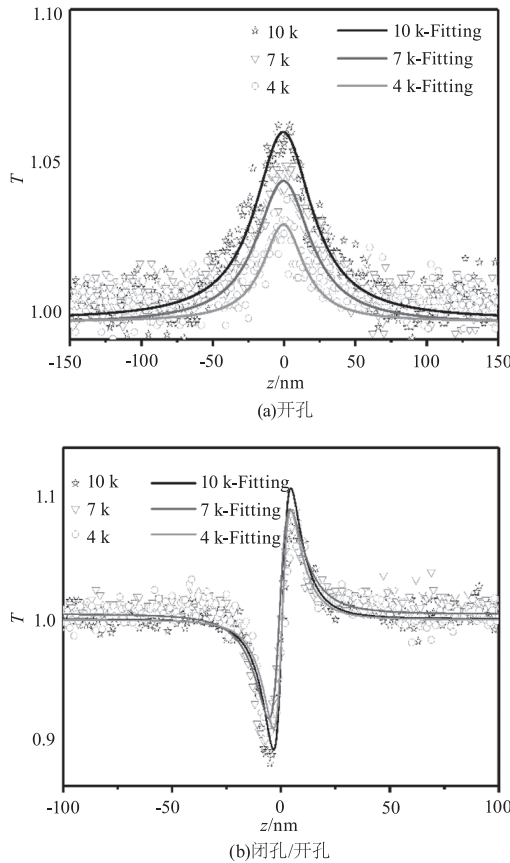


图 6 不同尺寸 BPQDs 的开孔和闭孔/开孔 Z-扫描曲线

Fig. 6 Z-scan curves of OA and CA/OA for different sizes of BPQDs

图 7 描述了 4 k、7 k 和 10 k BPQDs 的归一化透射率曲线和入射光强的关系,图中散点所示。随着输入强度的增加,BPQDs 的透射率趋于显著增加。参照文献报告的单光子可饱和吸收模型来拟合光强与透射率关系曲线^[10],图中实线所示。4 k、7 k 和 10 k 样品对应的饱和光强分别为 $2.9 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $4.3 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $6.2 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。调制深度是脉冲注入可饱和吸收体时透射率的最大变化,高的调制深度意味着对于入射光强具有强的基态漂白能力,更有利于产生饱和吸收效应,通过拟合得到的调制深度分别为为 1.9%、4.1%、6.5%。调制深度和饱和光强度都随着 BPQDs 尺寸的减小而增加,10 k 的 BPQDs 的调制深度和饱和吸收光强度是 4 k

的 BPQDs 数倍。从而我们可以得出这样的结论,在超小型黑磷量子点的三阶非线性光学中,尺寸效应起着重要作用,可以影响量点的饱和光强和调制深度。这个结论为如何选择合适的参数的超小型黑磷量子点作为可饱和吸收体提供了一种新途径。

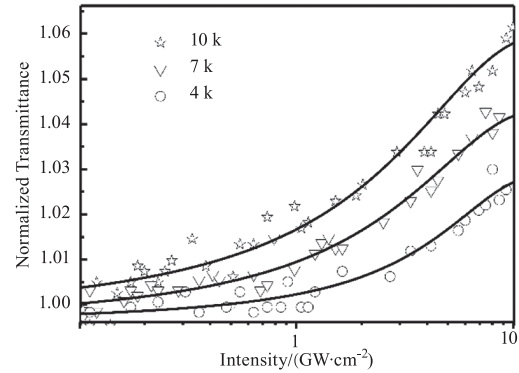


图 7 不同光强下样品的归一化透射率曲线

Fig. 7 The normalized transmittance curves of samples at different light intensities

描述三阶非线性光学性质的各项参数的计算方法可以从我们之前的工作中获得^[11-12]。部分计算如下,开孔 Z-扫描的归一化透射率为:

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

其中, $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / [1 + (z/z_0)^2]$, $L_{\text{eff}} = [1 - e^{-\alpha L}] / \alpha$ 为样品的有效厚度; I_0 为入射光强; L 为样品的实际厚度; α 为样品的线性吸收系数,可通过紫外-可见吸收光谱得到。 $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ 是激光束的衍射长度。当 $|q_0| < 1$ 时,我们可以得到:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(1+m)^{3/2}} \approx 1 - \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{2\sqrt{2}(1+z^2/z_0^2)} \quad (3)$$

对上式进行近似处理后,样品的非线性吸收系数可表示为:

$$\beta = \frac{2\sqrt{2}(1 - T_{z=0})(1 + z^2/z_0^2)}{I_0 L_{\text{eff}}} \quad (4)$$

通过上式我们不仅可以计算出样品的非线性吸收系数 β ,而且可以对开孔 Z-扫描数据进行数值拟合。三阶非线性极化率的虚部通过式(5)得出:

$$\text{Im} \chi^{(3)} (\text{esu}) = \frac{\lambda c n_0^2 \beta}{480 \pi^3} \quad (5)$$

实测归一化 CA/OA Z-扫描透射率的理论曲线可以表示为:

$$T(z) = 1 - \frac{4x\Delta\Phi_0(t)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (6)$$

其中, $x = z/z_0, \Phi_0$ 是焦点处的相移 $\Phi_0(t) = k\Delta n_0 L_{\text{eff}}$, $\Delta n_0 = \gamma I_0(t)$, 波矢 $k = 2\pi/\lambda$, 激光波长为 λ 。进一步得到三阶非线性折射率 $\gamma = \lambda \Delta \Phi_0 / 2\pi I_0 L_{\text{eff}}$ 。三阶非线性极化率的实部可表示为:

$$\text{Re} \chi^{(3)}(\text{esu}) = \frac{n_0 n_2}{3\pi} \quad (7)$$

γ 和 n_2 代表不同单位的三阶非线性折射率, $n_2(\text{esu}) = cn_0 \gamma / 40\pi$ 。三阶非线性极化率的绝对值 $\chi^{(3)}$ 可以表示为:

$$\chi^{(3)}(\text{esu}) = \sqrt{[\text{Re} \chi^{(3)}(\text{esu})]^2 + [\text{Im} \chi^{(3)}(\text{esu})]^2} \quad (8)$$

根据上述公式, 计算得到的 4 k BPQDs、7 k BPQDs 和 10 k BPQDs 的线性非线性参数列于表 1。表中的 FOM 为品质因数, 可由式(9)得到:

$$\text{FOM} = |\text{Im} \chi^{(3)}(\text{esu}) / \alpha_0| \quad (9)$$

表 1 不同尺寸 BPQDs 的三阶非线性光学系数

Tab. 1 Third-order nonlinear coefficients of different sizes of BPQDs

样品	4 k	7 k	10 k
$\text{Re} \chi^{(3)} \cdot 10^{-10} / \text{esu}$	1.30	1.38	1.72
$\text{Im} \chi^{(3)} \cdot 10^{-11} / \text{esu}$	-8.97	-13.6	-18.3
$\beta \cdot 10^{-9} / (\text{cm} \cdot \text{GW}^{-1})$	-3.87	-5.87	-7.88
$n_2 \cdot 10^{-10} / \text{esu}$	8.31	8.81	11.0
$\chi^{(3)} \cdot 10^{-10} [\text{esu}]$	1.58	1.92	2.51
$I_{\text{sat}} / (\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2})$	2.9	4.3	6.2
$\text{FOM} \cdot 10^{-11} / (\text{esu} \cdot \text{cm})$	2.03	3.09	4.15

结果可以看出, 三种不同尺寸 BPQDs 的可饱和吸收系数 β 、三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 、品质因数 FOM 和可饱和光强 I_{sat} 均随着量子点尺寸的减小而呈现增加的趋势。验证了更强的饱和吸收峰和更大的峰谷差意味着更大的三阶非线性吸收系数和极化率。当 BPQDs 的尺寸达到 5 nm 以下时, 产生的量子尺寸效应对材料的 NLO 特性起关键作用, 会影响 BPQDs 的饱和吸收强度和三阶非线性极化率。通过以上分析及计算结果, 可以得出结论, 通过结构设计来调控并增强黑磷量子点的三阶非线性光学性质是一种有效手段, 并且为选择合适尺寸的 BPQDs 作为可饱和吸收体和锁模器件“半导体饱和吸收镜”提供了新的选择。

3.4 FDTD 仿真结果

为进一步深入了解不同尺寸 BPQDs 的饱和吸

收能力变化原因, 采用时域有限差分 (FDTD) 仿真模拟了 BPQDs 在 532nm 波长激光激发下内部和周围的空间电场分布。在 FDTD 方法中, 空间被划分为离散的网格, 电磁场通过离散的步长随时间改变, 使用的高斯光波长是 532 nm 对应于 Z - 扫描测试中的激光波长。仿真结果如图 8 所示, 图 8(a)、(b)、(c) 分别对应于三种不同尺寸 BPQDs 的仿真

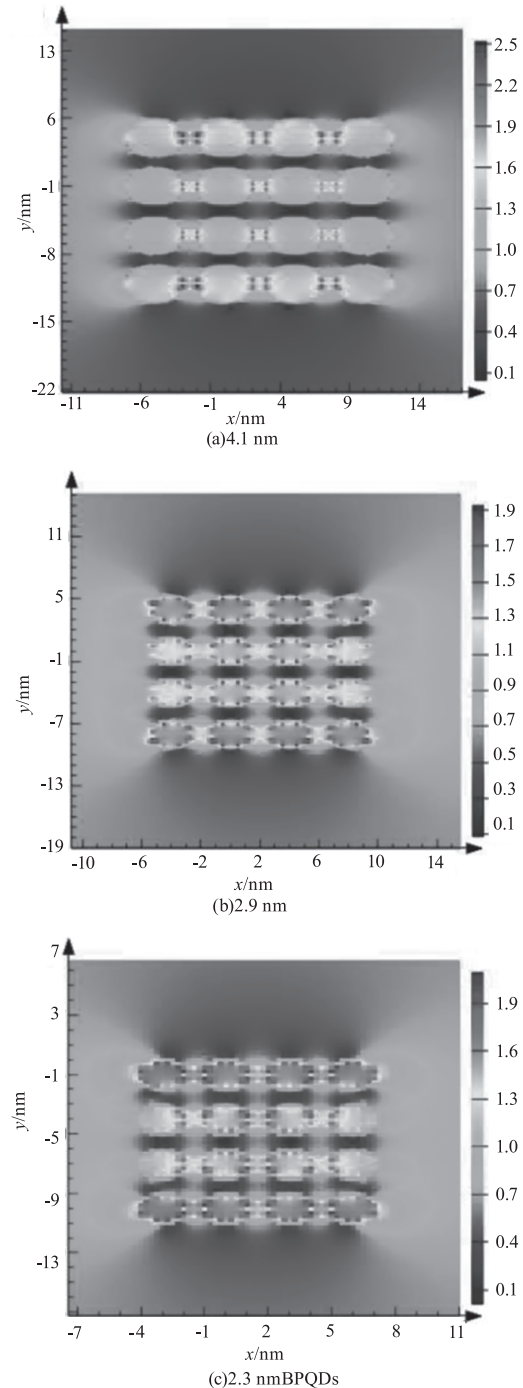


图 8 不同尺寸 4×4 BPQDs 平面阵列的 FDTD 仿真结果
Fig. 8 FDTD simulation results for different size 4×4 BPQDs planar array

结果,描述电场强度幅值用色标带表示,颜色越接近红色表示电场强度幅值较大,接近蓝色表示较小的电场强度幅值。从仿真结果图中可以看出三种尺寸的 BPQDs 阵列周围色标颜色均显示蓝绿色,说明阵列周围电场强度没有明显的变化。

与阵列周围电场强度幅值相比,内部的电场强度幅值在三种尺寸 BPQDs 之间表现出显著差异,这反映在量子点内部的色标颜色随着 BPQDs 尺寸的减小而趋于红色,表明增强的局部电场在空间分布上不均匀,最强电场出现在 BPQDs 内部而不是周围。在 2.3 nm BPQDs 的最大电场强度幅值为 2.1,在 2.9 nm BPQDs 的最大电场强度幅值为 1.9,在 4.1 nm BPQDs 的最大电场强度幅值为 1.1。最小尺寸 BPQDs 的最大电场强度是最大尺寸 BPQDs 最大电场强度的两倍。这种趋势与计算得到的 BPQDs 饱和吸收系数与激化率的增强趋势一致。这种空间电场增强趋势可归因于超小尺寸量子点产生的尺寸限制效应,并且较强的空间电场会使光-物质之间的作用增强。因此,可以推断由尺寸影响的超小 BPQDs 产生的非线性光学增强效应与它们内部空间电场的增强有直接关系。

4 结论

综上所述,成功合成了不同尺寸的 BPQDs,并通过 Z 扫描技术研究了它们的三阶非线性光学性质。随着 BPQDs 横向尺寸的减小,发现 NLO 吸收系数和极化率均成倍增加。这种增强可归因于 BPQDs 由于尺寸效应产生的光致偶极矩变化,导致空间电场增强,产生了更强的光-物质相互作用,在实验中表现为非线性光学性质的改善,FDTD 仿真结果证实了这一原因。为研究尺寸影响 BPQDs 非线性光学性质提供了一定的实验与理论基础,同时也证实了 BPQDs 是一种具有潜在应用价值的光学纳米材料,可根据需要通过改变其尺寸应用于光学器件和光电器件中。

参考文献:

[1] Kong L, Qin Z, Xie G, et al. Black phosphorus as broadband saturable absorber for pulsed lasers from 1 μm to 2.7 μm wavelength [J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(4):045801.

[2] Zhu L, Zhang G, Li B. Coexistence of size-dependent and size-independent thermal conductivities in phosphorene [J]. *Physical Review B*, 2014, 90(21):214302.

[3] Lu S B, Miao L L, Guo Z N, et al. Broadband nonlinear optical response in multi-layer black phosphorus: an emerging infrared and mid-infrared optical material [J]. *Optics Express*, 2015, 23(9):11183-11194.

[4] Wang Y W, Liu S, Zeng B W, et al. Ultraviolet saturable absorption and ultrafast carrier dynamics in ultrasmall black phosphorus quantum dots [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(14):4683-4690.

[5] Wang Z, Xu Y, Dhanabalan S C, et al. Black phosphorus quantum dots as an efficient saturable absorber for bound soliton operation in an erbium doped fiber laser [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2016, 8(5):1-10.

[6] Chen Kai, Zhu Lianqing, Yao Qifeng, et al. Study on mode-locked fiber laser based on graphene saturable absorber [J]. *Laser & Infrared*, 2017, 47(3):291-295. (in Chinese)
陈恺, 祝连庆, 姚齐峰, 等. 基于石墨烯可饱和吸收的锁模光纤激光器研究 [J]. *激光与红外*, 2017, 47(3):291-295.

[7] Shu Qiang, Shu Yongchun, Liu Rubin, et al. Development of semiconductor saturable absorption mirror used for high average output power ultrashort pulses laser [J]. *Laser & Infrared*, 2007, 37(3):197-199. (in Chinese)
舒强, 舒永春, 刘如彬, 等. 半导体可饱和吸收镜实现超短高功率脉冲激光研究进展 [J]. *激光与红外*, 2007, 37(3):197-199.

[8] Niu, X., Li, Y., Shu, H., Wang, J. Anomalous size dependence of optical properties in black phosphorus quantum dots [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7:370-375.

[9] Qing, Y. M., Ma, H. F., Cui, T. J. Tailoring anisotropic perfect absorption in monolayer black phosphorus by critical coupling at terahertz frequencies [J]. *Opt. Express* 2018, 26:32442-32450.

[10] Garmire E. Resonant optical nonlinearities in semiconductors [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2002, 6(6):1094-1110.

[11] Zhu, B., Wang, F., Liao, C., et al. Size confinement and origins of two-photon absorption and refraction in CdSe quantum dots [J]. *Opt. Express* 2019, (27):1777-1785.

[12] Li L, Wang F, Liu Y, et al. Local-field-dependent nonlinear optical absorption of black phosphorus nanoflakes hybridized by silver nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(28):15448-15457.