

量子阱单激子光增益实现超低阈值连续波激光

杨光本^a 刘峡霞^a 李恒慧^a 李望南^a 王松^a

吴凯丰^b 梁桂杰^{*,a,b}

(^a 低维光电材料与器件湖北省重点实验室 湖北文理学院物理与电子工程学院 襄阳 441053)

(^b 分子反应动力学国家重点实验室 中国科学院大连化学物理研究所 大连 116011)

摘要 胶质纳米晶光增益材料对于开发新一代的高效激光器前景巨大。采用外延生长法制备原子尺寸厚度的 II 型 CdSe/CdTe 复合纳米片, 研究该异质结构的光学性质及其对应的电荷动力学过程, 以此探讨其光增益性能及激光应用潜能。光谱结果表明, II 型纳米片有效的电子与空穴分离结构使其表现出较大的斯托克斯位移($\Delta_S=100$ meV)和较强的激子-激子库伦排斥力($\Delta_{XX}=50$ meV)。 Δ_S 和 Δ_{XX} 的协同效应使“激子-双激子”吸收能相比单激子发射能提高了约 150 meV, 打破了一般纳米晶结构中两者的简并关系, 这将有效抑制光吸收损失并促进单激子光增益。单激子光增益机制下该纳米片较长的单激子寿命($\tau_x=394$ ns)使连续激光泵浦的理论功率阈值低至 12 W/cm², 这为开发实用性更强的、超低阈值的连续波激光器提供可能。

关键词 激光阈值; II 型 CdSe/CdTe 纳米片; 激子-激子排斥力; 单激子光学增益

Record-Low Continuous Wavelength-pumped Lasing Thresholds Using Quantum Wells via Single-exciton Optical Gain Mechanism

Yang, Guangben^a Liu, Xiaxia^a Li, Henghui^a Li, Wangnan^a Wang, Song^a
Wu, Kaifeng^b Liang, Guijie^{*,a,b}

(^a Hubei Key Laboratory of Low Dimensional Optoelectronic Materials and Devices, School of Physics and Electronic Engineering, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053)

(^b State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116011)

Abstract Solution-processed optical gain materials hold considerable promise for next-generation, low-cost, highly-flexible laser devices. Examples of such materials are colloidal zero-dimensional (0D) quantum dots, quasi-1D nanorods, and quasi-2D semiconductor nanoplatelets or colloidal quantum wells. Following the first successful demonstration of a lasing regime in colloidal semiconductor nanostructures, this field has experienced tremendous growth motivated by unique features of these materials beneficial to lasing applications. Despite considerable progress over the past decade, colloidal nanocrystal lasing is still not a commercial technology. With few yet-to-be confirmed exceptions, the realization of the nanocrystal lasing regime requires excitation with short and intense pump pulses (typically produced by complex femtosecond laser amplifiers), which greatly diminishes the practical value of this technology. Gain thresholds in colloidal nanostructures, however, are typically high due to the requirement of creating multiple excitons for population inversion. Additional complications arise from a quick depletion of optical gain due to nonradiative Auger recombination of gain-active multi-carrier species. Here, we propose an integrated approach to achieving low-threshold lasing using colloidal nanostructures. We plan to combine previous approaches such as interface engineering and type-II hetero-structuring with single-exciton optical gain for achieving record low lasing thresholds and potentially demonstrating lasing action with continuous wave pumping. Atomically-thin CdSe/CdTe Type-II heteronanostructure (NPLs) were synthesized by lateral epitaxial growth. We have conducted evaluation of optical properties of the CdSe/CdTe type-II NPLs with focus on their potential applications in lasing technologies. The studies of CdSe/CdTe type-II NPLs indicate that they have the spectral and dynamical properties desired for single-exciton optical gain and continuous wavelength (cw)-pumped lasing. Specifically, due to the effective separation of electrons and holes into different domains in the type-II NPLs, they exhibit large Stokes shift ($\Delta_S=100$ meV) and strong exciton-exciton repulsion ($\Delta_{XX}=50$ meV) for the realization. The sum of these two factors shifts the single-exciton emission energy from the exciton-to-biexciton absorption energy by about 150 meV, strongly suppressing absorption loss and facilitating single-exciton optical gain. Based on the single-exciton optical gain mechanism, the long single-exciton lifetime ($\tau_x=394$ ns) of CdSe/CdTe

* E-mail: guijie-liang@hotmail.com; Tel.: 0710-3590061; Fax: 0710-3590061

Received March 10, 2018; published June 8, 2018.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51502085), Natural Science Foundation of Hubei Province (No. 2015CFA125), Xiangyang Science and Technology Research and Development and Achievements Transformation Project and Hubei Superior and Distinctive Discipline Group of "Mechatronics and Automobiles" (No. XKQ2018001).

项目受国家自然科学基金(No. 51502085), 湖北省自然科学基金(No. 2015CFA125), 襄阳市科技研发与成果转化项目和“机电汽车”湖北省优势特色学科群基金(No. XKQ2018001)资助。

NPLs enables a cw-pump power intensity threshold as low as about 12 W/cm^2 , which offers the possibility to develop more practical cw-pumped lasers with very low lasing thresholds.

Keywords lasing threshold; type-II CdSe/CdTe nanoplatelets; exciton-exciton repulsion; single-exciton optical gain

1 引言

自2000年Klimov等^[1]报道了基于胶质半导体纳米材料的受激辐射和光学增益现象可以实现激光以来,胶质半导体纳米材料以其在激光领域的优异特性引起了学者们的广泛关注.与宏观块体材料相比,胶质半导体纳米材料中量子化能级之间较大的带隙使其激光阈值不易受温度波动的影响,并且由于量子限域效应的存在使其具有宽范围的光谱可调性^[2-4].另外,胶质半导体纳米材料还具有良好的可控制备及可溶液加工性.这一系列特性使得胶质纳米材料非常容易与各种化学基质、不同类型的基底材料以及许多光学腔的设计相兼容,极大地促进了其在激光领域的发展与应用.可溶液加工的胶质纳米晶光学增益材料,如零维量子点^[5-7]、一维量子棒^[8-10]、二维半导体量子阱(纳米片)^[11-13]等,对于开发新一代低成本、高柔性的激光器件来说前景巨大.几十年来,胶质纳米晶激光器的研究取得了很大进展^[5,8,13,14],但是离商业实用化水平仍存在差距.由于纳米晶激光器的实现通常需要采用短而强的泵浦脉冲光来激发,该泵浦光需要由飞秒级的脉冲激光放大器来产生,这对激发光源的如此高要求大大降低了该技术的实际应用价值.因此,开发可由连续激光泵浦的低阈值激光器意义重大.

激光阈值受激光增益材料的光学增益性能影响.在众多的光学增益材料中,零维的量子点作为最常用的形式之一,它具有潜在的、巨大的激光应用前景.然而,由于量子点的某些自身缺陷导致其在激光领域的应用受到一些限制:(1)量子点能带带边上电子态的多重简并现象往往使量子点的光学增益受到削弱,要想达到理想的光学增益效果,必须在部分量子点的能带上实现多激子布居^[1],这就带来了较高的激光阈值.(2)量子点光增益材料的吸收截面与纳米片或量子阱相比较小,其对应的单脉冲能量密度较大,这使得产生激光所需的泵浦能量较高.例如:对于吸收截面为 $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2$ 的标准量子点而言,实现光学增益所需的单个脉冲能量密度为 $0.05 \sim 0.5 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$,当实际受激光斑直径约为 1 mm 时,对应的单脉冲能量至少为 $0.4 \sim 4 \text{ }\mu\text{J}$ (这在放大自发发射中比较常见),但如此高的单脉冲能量对于飞秒振荡器(单脉冲能量通常小于 100 nJ)来说基本无法满足,因此需要使用更复杂的放大泵浦激光器来产生与之相适应的泵浦光.(3)量子点中具有增益活性的多激子态存在超快的非辐射俄歇复合,这在动力学上导致材料产生光学增益所需的多激

子快速衰减(多激子寿命在皮秒级),这成为制约胶质量子点材料在连续波泵浦下产生光学增益的主要瓶颈.

针对上述问题,研究者们从材料的设计和性能调控着手提出了量子点材料光增益的改进方案:一是形貌调控.合成制备大体积的纳米结构材料,如具有较大壳层的核-壳量子点^[6]、一维量子棒^[10]、二维纳米片^[13]以及大尺寸的钙钛矿纳米立方体^[15]等来提高纳米材料的吸收截面,从单脉冲能量因素方面降低胶质纳米晶材料的激光阈值,实现了实际脉冲能量阈值小于 $10 \text{ }\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的激光器.二是激子动力学过程调控.通过控制量子点的体积因子^[6,15]或其限制势阱的形貌^[16]来调节激子中电子和空穴之间波函数的交叠,从而调节多激子的俄歇复合寿命;或者利用II型量子点中较强的激子-激子排斥力,通过“单激子增益”^[17]的形式来完全消除激子的俄歇复合过程,从而增强胶质纳米材料的光学增益效果.

近年来,随着胶质纳米晶形貌控制技术的发展,目前已经能够制备出具有 $1 \sim 2 \text{ nm}$ 厚度的原子尺寸精度的胶质纳米片(二维半导体量子阱)^[18-21].与量子点相比,二维的量子阱具有吸收截面大,带边态密度高,以及俄歇复合慢等一系列激光材料所需的优异特性,这使得外延法生长的量子阱在激光技术中取得了巨大的成功,并且目前仍被用作现代激光二极管的主体材料^[22].同样,对于典型的CdSe胶质量子阱(纳米片),在几微焦/ cm^2 的飞秒脉冲激光泵浦下已经观察到了低阈值的放大自发辐射现象^[13,23],这表明该纳米片的光增益性能明显优于许多常规的量子点.然而,这类材料产生粒子数反转的前提是首先要产生多激子,而多激子之间不可忽视的俄歇复合过程使得基于CdSe纳米片的连续光泵浦激光器仍然是一个挑战.

在此,我们拟借助上述光增益的改性策略,利用多种改性效果的协同作用来进一步改善CdSe纳米片的光增益性能.在CdSe纳米片上,采用外延生长法制备II型结构的CdSe/CdTe复合纳米片,一方面通过纳米片的形貌增大其吸收截面,另一方面通过电子结构和界面能带工程调节体系内的载流子动力学,并且利用由II型电子结构产生的激子-激子间较强的库伦排斥力来打破单激子和双激子跃迁之间的简并关系,抑制光学重吸收损失,从而产生高效的单激子光学增益.利用上述二者综合改性的效果协同促进光增益和激光的产生,有效降低CdSe纳米片的激光阈值,以此实现开发一种实用性更强的、可用于连续光激发的超低阈值激光器.

2 结果与讨论

2.1 CdSe 纳米片的光谱性能

不同厚度的 CdSe 纳米片的吸收和发射光谱如图 1 所示. 第一种 CdSe 纳米片在 465 nm 和 430 nm 处(第二种在 510 nm 和 475 nm, 第三种在 553 nm 和 521 nm)出现两个最低能量吸收峰, 分别对应着 $n=1$ 的价带重空穴和价带轻空穴到 $n=1$ 的导带电子的跃迁, 即: $hh \rightarrow e$ 跃迁和 $lh \rightarrow e$ 跃迁^[24], 根据该跃迁的能量差值对应的纳米片的厚度^[17]以及闪锌矿型 CdSe 的晶格常数, 本文制备的三种样品分别为具有 3 个单分子层的 CdSe 纳米片 (3 ML CdSe)、4 ML CdSe 和 5 ML CdSe. 根据文献, 具有 n 个单分子层(ML)的闪锌矿结构的 CdSe 纳米片是由 $n+1$ 个 Cd 原子层和 n 个 Se 原子层构成^[19]. 据此计算得到, 图 1 中 3 ML CdSe, 4 ML CdSe 和 5 ML CdSe 的厚度分别为 1.06 nm, 1.36 nm 和 1.66 nm. CdSe 的波尔激子直径为 10.8 nm^[20], 因此, 本课题组合成的 CdSe 纳米片在厚度方向是量子限域的, 这就导致了 CdSe 纳米片的吸收光谱上出现了明显的激子吸收峰. 另外, 三种 CdSe 纳米片的 $hh \rightarrow e$ 吸收带的半高宽仅有 35 meV 左右, 说明合成的纳米片是在原子尺度厚度均匀的.

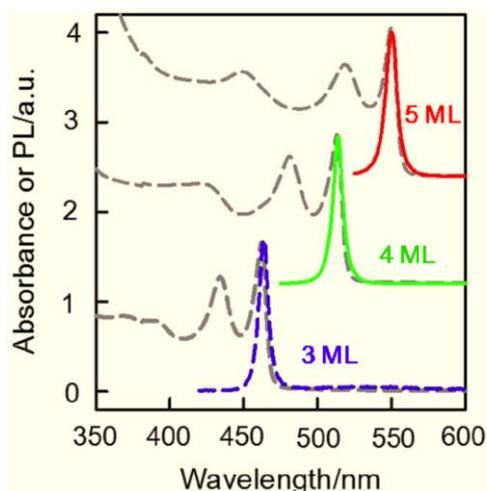


图 1 不同厚度 CdSe NPLs 的吸收(灰色虚线)和发射光谱(彩线)
Figure 1 Absorption (gray dotted line) and PL spectra (color line) of the CdSe NPLs with different thickness

选用 4 ML CdSe 纳米片作为种子外延生长 CdSe/CdTe 复合纳米片, 其 TEM 图像如图 2 所示, CdTe 仅在 CdSe 纳米片的横向延展生长, 这使得生成的 CdSe/CdTe 复合纳米片厚度较复合之前基本无变化(同样具有 4 个单分子层的厚度 1.36 nm), 而在长和宽方向上, 其尺寸从 CdSe 种子的 19 nm × 8 nm 增加到了 CdSe/CdTe 复合纳米片的 36 nm × 14 nm. 与同样粒径的 CdSe 量子点($V_{\text{CdSe QDs}} = 1.32 \text{ nm}^3$)相比, 本文中的 4 ML CdSe 纳米片和 4 ML CdSe/CdTe 复合纳米片的体积分别约增大 156 倍和 519 倍.

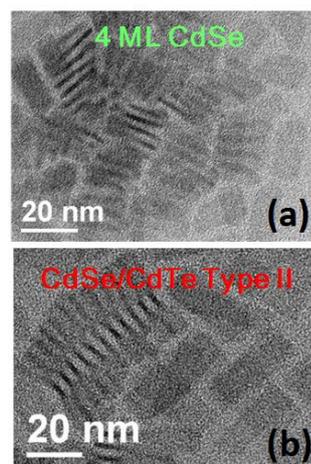


图 2 4 ML CdSe NPLs (a)和 4 ML CdSe/CdTe NPLs (b) TEM 图
Figure 2 TEM of the 4 ML CdSe NPLs (a) and 4 ML CdSe/CdTe NPLs (b)

半导体纳米晶在远离带边处的吸收截面 $\sigma(\hbar\omega)$ 可以由公式(1)^[25]来计算. 与 CdSe 量子点相比, 文中的 CdSe/CdTe 复合纳米片拥有更大的体积 V 和更强的局部场强因子 $|f(\hbar\omega)|^2$ ^[25], 从而使其具有更大的光吸收截面 $\sigma(\hbar\omega)$, 这样可以保证纳米片体系吸收更多的光子, 这将有利于光增益现象的发生.

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{n_b}{n_s} \cdot \alpha_b(\hbar\omega) \cdot |f(\hbar\omega)|^2 \cdot V \quad (1)$$

式中, n_b 和 n_s 分别是半导体和周围媒介的折射率; $\alpha_b(\hbar\omega)$ 是半导体吸收系数; $|f(\hbar\omega)|^2$ 是考虑到晶体内外电场强度差别的局部场强因子; V 是晶体的体积.

2.2 II 型 CdSe/CdTe 复合纳米片的光谱性能

为了探讨材料的光学增益性能, 我们研究了所制备的 CdSe/CdTe 纳米片的光谱及其动力学特性. 4 ML CdSe/CdTe 纳米片的吸收及其发射光谱见图 3. 在 CdSe/CdTe 纳米片的稳态吸收光谱(Abs)上, 除了在 510 nm 和 550 nm 处分别出现了 CdSe 和 CdTe 的带边激子带吸收以外, 在其后还出现了一段吸收“尾巴”一直延伸到 650 nm 处, 这段“尾巴”状的吸收峰对应着电子从 CdTe 价带向 CdSe 导带的跃迁过程, 该由电荷转移带产生的吸收已经在我们的前期工作中得到证实^[24], 这通常在 II 型异质结构材料中较为常见. 瞬态吸收光谱 ($-\Delta\alpha$)显示该最低能量电荷转移带(从 CdTe 价带到 CdSe 导带)的吸收峰的峰值在 620 nm, 而由该电荷转移带跃迁发射形成的荧光发射峰(PL)的峰值在 650 nm, 电荷转移带的发射峰 PL 与吸收峰 $-\Delta\alpha$ 之间的 Stokes 位移 Δ_S 高达 100 meV. 我们通过界面能级调控制备的 II 型 CdSe/CdTe 纳米片具有较大的 Stokes 位移, 这可以有效地抑制光增益过程中由重吸收导致的光的损耗, 从而有利于增强光学增益性能.

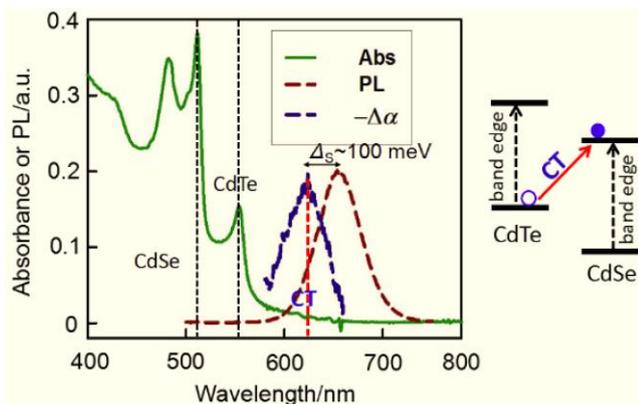


图3 CdSe/CdTe NPLs的吸收及发射光谱,其中绿色实线和紫色虚线分别为纳米片的稳态吸收和稳态发射光谱,蓝色虚线为其在400 nm激发光泵浦下的瞬态吸收光谱;右边插图为复合纳米片中对应的最低能量电荷转移带跃迁(CT)的能级示意图

Figure 3 Absorption and PL spectra of the CdSe/CdTe NPLs. The green solid and the purple dotted lines are the steady state absorption and PL spectra, respectively; Blue dotted line is the transient absorption spectrum (TAs) pumped by 400 nm excitation; The right insert shows the lowest energy charge transfer transition (CT) in the CdSe/CdTe NPLs

2.3 II型CdSe/CdTe纳米片中的激子-激子排斥力

本文的另一个目的是利用II型异质结构中较强的激子-激子库伦排斥力来抑制光的吸收损失,从而增强光增益性能。我们借助时间分辨荧光光谱来表征II型CdSe/CdTe纳米片中激子与激子之间的库伦排斥力,以此来揭示激子-激子排斥力对胶体纳米片光学增益效应的增强机制。图4中, $t=0.2$ ns和 $t=20$ ns的谱线分别为发生俄歇复合之前和俄歇复合完成之后的CdSe/CdTe纳米片的荧光光谱。发生俄歇复合之前($t=0.2$ ns时)的荧光光谱由单激子发射和双激子(BX)发射共同构成;而俄歇复合完成以后($t=20$ ns时)的荧光光谱单纯由单激子发射贡献,上述荧光过程作用机理示意图如图4左上插图所示。从图4中可以看出, $t=20$ ns时荧光光谱的峰值能量相对于 $t=0.2$ ns时变低。将两个时间点的谱线经过归一化处理作差(从 $t=0.2$ ns的谱图中减去 $t=20$ ns的谱图),其差值即为由双激子发射产生的荧光光谱(BX谱图)。研究发现双激子发射产生的荧光光谱的峰值能量相比单激子发射的荧光光谱蓝移了大约50 meV,该高出的能量归因于激子-激子之间的库伦排斥能(Δ_{XX})的贡献。分析认为,在II型能带结构的CdSe/CdTe复合纳米片中,体系的电子被分离到CdSe核层的导带上,空穴被分离到CdTe壳层的价带上,电子和空穴被分别分离到不同组分材料(核层和壳层)中,同一个组分(核层或壳层)中相同电性电荷的积累使电荷之间产生较大的库伦排斥力,该排斥力促使“激子-双激子”的吸收能比激子发射能大幅度升高,从而有助于出现高效的单激子形式的光学增益^[17]。

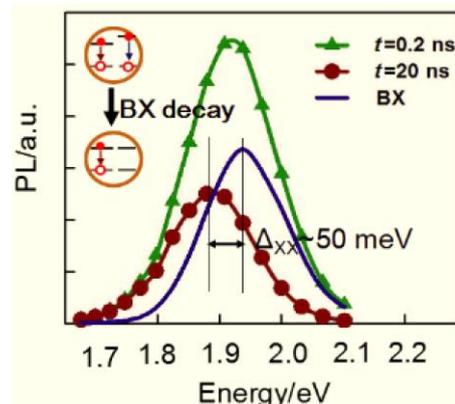


图4 CdSe/CdTe NPLs在 $t=0.2$ ns(绿色三角)和 $t=20$ ns(棕色圆圈)时的瞬态荧光光谱, $t=0.2$ ns和 $t=20$ ns时刻两光谱的差值即为双激子发射的荧光光谱(BX谱,蓝色实线),左上角插图为荧光过程作用示意图

Figure 4 The transient PL spectra of the CdSe/CdTe NPLs probed at $t=0.2$ ns (green triangle) and $t=20$ ns (brown circle), the difference between which are the bi-exciton PL (BX spectra, blue solid). The upper left insert shows the fluorescence mechanism of the NPLs

2.4 II型CdSe/CdTe纳米片的光增益机制

如上所述,我们制备的II型CdSe/CdTe纳米片不仅表现出较大的斯托克斯位移($\Delta_S=100$ meV)而且具有较强的激子-激子排斥力($\Delta_{XX}=50$ meV)。本文利用斯托克斯位移和激子-激子排斥力二者协同作用产生光学增益的机理如图5所示,右图能级图中的褐色下箭头线代表单激子的发射过程,蓝色上箭头线代表“激子-双激子”的吸收过程,该复合纳米片体系的单激子发射与“激子-双激子”吸收之间的能量差是由 Δ_S 和 Δ_{XX} 两部分共同贡献。结果发现由 Δ_S 和 Δ_{XX} 共同作用的效果使得“激子-双激子”的吸收能相比单激子发射能提高了约150 meV,其差值远高于复合纳米片体系电荷转移带CT的跃迁吸收带的展宽(半高宽FWHM对应的能量约为130 meV),预计这将很好地满足单激子光学增益的标准。

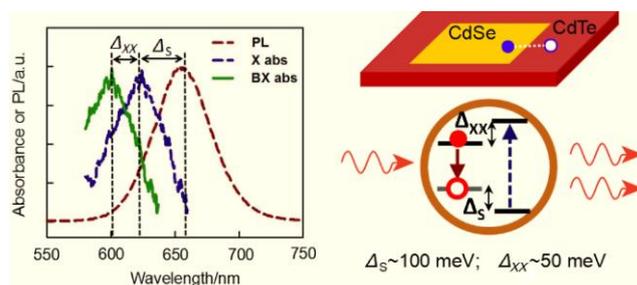


图5 II型CdSe/CdTe NPLs的单激子光增益机制示意图,左图中蓝色和紫色虚线分别是单激子的吸收和发射谱,绿色实线是双激子的吸收谱;右图能级图中的褐色下箭头线代表单激子的发射过程,蓝色上箭头线代表激子-双激子的吸收过程

Figure 5 The single-exciton gain mechanism of the II-type CdSe/CdTe NPLs. The blue and purple dashed lines are the absorption and PL of the single-exciton and the green solid line is the bi-exciton absorption spectrum, respectively. In the right insert, the brown down arrow and the blue upper arrow represent the single-exciton PL and the bi-exciton absorption, respectively.

2.5 II 型 CdSe/CdTe 纳米片的光学增益性能

在单激子光学增益中, 光增益寿命受单激子衰减过程控制. 因此, 接下来我们研究了 CdSe/CdTe 复合纳米片的单激子荧光动力学过程. 图 6 显示, 复合纳米片的时间分辨荧光谱可由三指数衰减函数进行拟合, 其对应的时间常数(及其权重)分别为 102 ns (35%), 334 ns (58%)和 5400 ns (7%), 拟合计算得出平均单激子寿命(τ_x)约为 394 ns, 而纯 CdSe 纳米片的单激子寿命约为 1 ns^[20], 由此可见, 本文复合纳米片的 II 型核-壳电子结构将单激子寿命延长了两个数量级, 这种长寿命对于(尤其是在连续泵浦光激发下)维持材料的光学增益状态来说至关重要.

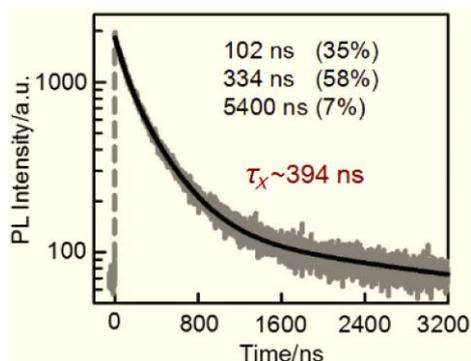


图 6 CdSe/CdTe NPLs 的荧光衰减动力学曲线, 图中灰色曲线为实测数据, 黑色实线为拟合曲线

Figure 6 The measured (gray) and fitting (black solid line) PL decay kinetics curves of CdSe/CdTe NPLs

根据上面测量的光谱和动力特性, 采用公式(2)和(3)对 CdSe/CdTe 纳米片产生的激光阈值进行估算: 文中制备的 CdSe/CdTe 复合纳米片的吸收截面为 $\sigma_a \approx 7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$; 又据文献报道^[17], 在单激子光学增益的情况下达到激光阈值所需的平均激子占有率为 $\langle N \rangle \approx 0.67$. 因此, 使用 400 nm 脉冲激光作为泵浦光时的激光阈值计算为单脉冲能量密度 $w_{\text{las}} \approx 4.75 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$. 而连续激光的泵浦功率阈值(F_{las})与脉冲激光阈值(w_{las})相关, 其关系式可由公式(4)来表示.

$$j_p = \frac{\langle N \rangle}{\sigma_a} \quad (2)$$

$$w_{\text{las}} = E \cdot j_p = E \cdot \frac{\langle N \rangle}{\sigma_a} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \cdot \frac{\langle N \rangle}{\sigma_a} \quad (3)$$

$$F_{\text{las}} = w_{\text{las}} / \tau_g \quad (4)$$

式中, j_p 为光子通量, 单位为个/ cm^2 ; $\langle N \rangle$ 为纳米片上的平均激子占有率, 单位为个; σ_a 为纳米片的吸收截面, 单位为 cm^2 ; w_{las} 为单脉冲能量密度, 单位为 J/cm^2 ; E 为在激发波长处的单个光子的能量, 单位为 J; F_{las} 为连续泵浦光的功率密度, 单位为 W/cm^2 ; τ_g 为光增益寿命, 单位为 ns.

文中在单激子光增益机制下 τ_g 近似为单激子的寿命($\tau_g \approx \tau_x = 394 \text{ ns}$), 因此, 计算得连续激光的泵浦功率阈值为 $F_{\text{las}} \approx 12 \text{ W}/\text{cm}^2$, 该数值比此前经典的由一维核/壳量子点实现的连续激光阈值低约 500 倍^[26], 这为实现开发实用性更强的、可用于连续光激发的极低阈值激光器提供了可能. 目前, 有关该 CdSe/CdTe 复合纳米片的其它相关光增益和激光性能正在进一步的研究中.

3 结论

采用外延生长法制备了原子尺寸厚度的 II 型结构的 CdSe/CdTe 复合纳米片. 重点研究了 CdSe/CdTe 纳米片 II 型异质结构的光学性质及其背后对应的电荷动力学过程, 在此基础上系统探讨了纳米片的光增益性能. 结果表明, CdSe/CdTe 纳米片的 II 型电子结构使其电子和空穴分别被有效地分离到 CdSe 区域和 CdTe 区域中, 由此表现出较大的斯托克斯位移($\Delta_s = 100 \text{ meV}$)和较强的激子-激子库伦排斥力($\Delta_{xx} = 50 \text{ meV}$). Δ_s 和 Δ_{xx} 二者的协同作用使得“激子-双激子”的吸收能相比单激子发射能提高了约 150 meV, 这可以强烈抑制光增益过程中的吸收损失并有效促进单激子光学增益过程. 在单激子光增益机制下, CdSe/CdTe 纳米片较长的单激子寿命($\tau_x = 394 \text{ ns}$)使得连续激光的泵浦功率阈值 F_{las} 低至 $12 \text{ W}/\text{cm}^2$, 该数值比此前经典的由一维核/壳量子点实现的连续激光阈值低约 500 倍, 这为实现开发实用性更强的、可用于连续光激发的极低阈值激光器提供了可能.

4 实验部分

4.1 材料制备

我们借助之前文献报道的方法并加以改进, 合成制备 CdSe 纳米片, 并通过外延生长制备 CdSe/CdTe 复合纳米片.

CdSe 纳米片的合成^[18,20,24]: 首先, 将 170 mg 十四烷酸镉($\text{Cd}(\text{myr})_2$)、12 mg Se 粉和 15 mL 十八烯(ODE)加入到三口烧瓶中, 抽真空 30 min 后, 在真空环境中在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 1 h. 然后, 在通入氮气保护下将混合液升温至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 并在该温度下将 40 mg 乙酸镉二水合物($\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)快速加入到上述混合液中. 继续升温至 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 并在该温下反应 8~20 min 后, 用冰浴来终止反应, 生长时间视所需的纳米片的厚度而定. 此时生成的产物为 CdSe 量子点和纳米片的混合物, 将混合物溶液在 3000 r/min 下离心 10 min 分离得到 CdSe 纳米片. 最后将 CdSe 纳米片分散在氯仿中作为 CdSe/CdTe 复合纳米片的种子液待用.

CdSe/CdTe 复合纳米片的合成^[24]: 首先, 将 12.7 mg Te 粉、0.4 mL 三辛基膦(TOP)和 5 mL ODE 的混合液超声至完全溶解配制成 Te 的前驱液, 待用. 然后, 将 80 mg $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、50 μL 油酸(OA)和 10 mL ODE 在三

口烧瓶中抽真空 30 min, 并在真空环境中在 100 °C 下加热 1 h. 接着, 取 3 mL 上述 CdSe 纳米片的种子液(其固含量通过吸光度测定, 置于 1 mm 厚比色皿中测其在第一激子峰处的吸光度为 1), 将种子液中的氯仿溶剂蒸发干后, 重新分散在 1 mL ODE 中. 在 200 °C 下将所取的 CdSe 种子液快速注射到上述含 Cd 的三口瓶中. 将温度设置为 190 °C, 维持该温加热 5 s 后, 将配制的 Te 的前驱液以 1 mL/h 的速率缓慢注入到三口瓶中, 反应约 1 h 后用冰浴终止. 用乙醇作为沉淀剂, 离心、清洗后分散在氯仿中.

4.2 材料性能表征

纳米片的表观形貌通过 TEM 表征, 加速电压为 75 kV. 室温下, 采用紫外-可见分光光度计测试分散后的纳米片溶液在 200~800 nm 的吸光度. 采用氙灯作为激发光源, 在 Edinburgh FSP980 光谱仪上测试样品的静态荧光光谱.

飞秒瞬态吸收光谱测试在 Helios 飞秒吸收光谱仪上进行. 首先, 由 Ti:Sapphire 再生激光放大器产生 800 nm 的基频脉冲. 接着, 该基频脉冲一方面通过 BBO 晶体倍频产生 400 nm 泵浦光, 经过一系列的衰减片调节功率后, 泵浦光以直径 300 μm 的尺寸聚焦在待测样品上. 另一方面, 800 nm 的基频脉冲通过一块蓝宝石窗片产生连续的白光(420~800 nm)作为检测光, 检测光经过抛物镜聚焦到样品上(直径约 150 μm), 产生的信号光进入光纤配合的 CMOS 检测器中以 1 kHz 的频率进行检测. 泵浦和探测脉冲之间的时间延迟由光学延时台来控制. 使用 500 Hz 的同步光学斩波器将激发脉冲斩波, 从而检测器可以检测到激发和未激发样品的吸收差值.

时间分辨荧光光谱测试在 Edinburgh FSP980 光谱仪上进行, 采用 Edinburgh EPL405 二极管激光器作为泵浦源, 其发射峰值在 405 nm, 脉宽在 50 ns~5 s 内可调. 探测器为 Edinburgh S900MCP, 其脉冲响应函数值为 IRF=150 ps.

References

[1] Klimov, V. I.; Mikhailovsky, A. A.; Xu, S.; Malko, A.; Hol-

- lingsworth, J. A.; Leatherdale, C. A.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. G. *Science* **2000**, *290*, 314.
- [2] Guo, Y.; Hu, Y.; Deng, Z. T. *Chin. J. Chem.* **2016**, *34*, 259.
- [3] Deng, Z. T.; Lie, F. L.; Shen, S. Y.; Ghosh, I.; Mansuripur, M.; Muscat, A. J. *Langmuir* **2012**, *25*, 434.
- [4] Deng, Z. T.; Samanta, A.; Nangreave, J.; Yao, H.; Liu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17424.
- [5] Markus, A.; Chen, J. X.; Paranthoen, C.; Fiore, A. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1818.
- [6] Garcia-Santamaria, F.; Chen, Y. F.; Vela, J.; Schaller, R. D.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3482.
- [7] Dang, C.; Lee, J.; Breen, C.; Steckel, J. S.; Coe-Sullivan, S.; Nurmikko, A. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 335.
- [8] Kazes, M.; Lewis, D. Y.; Ebenstein, Y.; Mokari, T.; Banin, U. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 317.
- [9] Zavelanirossi, M.; Lupo, M. G.; Krahn, R.; Manna, L.; Lanzani, G. *Nanoscale* **2010**, *2*, 931.
- [10] Saba, M.; Minniberger, S.; Quochi, F.; Roither, J.; Marceddu, M.; Gocalinska, A.; Kovalenko, M. V.; Talapin, D. V.; Heiss, W.; Mura, A. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4942.
- [11] Okazaki, K.; Nakamura, D.; Higashihata, M.; Iyamperumal, P.; Okada, T. *Opt. Express.* **2011**, *19*, 20389.
- [12] Li, Q. Y.; Xu, Z. H.; McBride, J. R.; Lian, T. *ACS Nano* **2017**, *11*, 2545.
- [13] Grim, J. Q.; Christodoulou, S.; Di Stasio, F.; Krahn, R.; Cingolani, R.; Manna, L.; Moreels, I. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 891.
- [14] Wang, Z. G. *Physics* **2000**, *11*, 643. (王占国, 物理, **2000**, *11*, 643.)
- [15] Yakunin, S.; Protesescu, L.; Krieg, F.; Bodnarchuk, M. I.; Nedelcu, G.; Humer, M.; De Luca, G.; Fiebig, M.; Heiss, W.; Kovalenko, M. V. *Nat. Commun.* **2015**, 8056.
- [16] Park, Y.-S.; Bae, W. K.; Padilha, L. A.; Pietryga, J. M.; Klimov, V. I. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 396.
- [17] Klimov, V. I.; Ivanov, S. A.; Nanda, J.; Achermann, M.; Bezel, I.; McGuire, J. A.; Piryatinski, A. *Nature* **2007**, *447*, 441.
- [18] Ithurria, S.; Dubertret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16504.
- [19] Ithurria, S.; Bousquet, G.; Dubertret, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3070.
- [20] Ithurria, S.; Tessier, M. D.; Mahler, B.; Lobo, R. P. S. M.; Dubertret, B.; Efros, A. L. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 936.
- [21] Joo, J.; Son, J. S.; Kwon, S. G.; Yu, J. H.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5632.
- [22] Arakawa, Y.; Sakaki, H. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 939.
- [23] She, C.; Fedin, I.; Dolzhenkov, D. S.; Demortière, A.; Schaller, R. D.; Pelton, M.; Talapin, D. V. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2772.
- [24] Wu, K.; Li, Q. Y.; Jia, Y. Y.; McBride, J. R.; Xie, Z. X.; Lian, T. *ACS Nano* **2015**, *9*, 961.
- [25] Htoon, H.; Hollingsworth, J.; Malko, A.; Dickerson, R.; Klimov, V. I. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4776.
- [26] Fan, F.; Voznyy, O.; Sabatini, R. P.; Bicanic, K. T.; Adachi, M. M.; McBride, J. R.; Reid, K. R.; Park, Y.-S.; Li, X.; Jain, A.; Quintero-Bermudez, R.; Saravanapavanantham, M.; Liu, M.; Korkusinski, M.; Hawrylak, P.; Klimov, V. I.; Rosenthal, S. J.; Hoggland, S.; Sargent, E. H. *Nature* **2017**, *544*, 75.

(Cheng, B.)