

Bi_2S_3 纳米晶掺杂钠硼硅玻璃的三阶非线性光学性质

杨昕宇^{1,2}, 向卫东^{1,2}, 赵海军², 张希艳¹, 梁晓娟², 刘海涛²

(1. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 长春 130022; 2. 温州大学 化学与材料工程学院, 温州 325035)

摘 要: 利用溶胶-凝胶方法制备了 1 wt% Bi_2S_3 纳米晶掺杂钠硼硅玻璃。利用 X 射线粉末衍射仪(XRD), X 射线光电子能谱(XPS), 透射电子显微镜(TEM), X 射线能量色散谱(EDX), 扫描模式透射电子显微镜(STEM)以及高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对 Bi_2S_3 纳米晶在钠硼硅玻璃中的形貌和微结构进行了表征, 同时, 利用飞秒 Z 扫描技术在波长为 770 nm 对该玻璃的三阶非线性光学性能进行了分析测试。结果表明, 尺寸为 10~30 nm 的 Bi_2S_3 正交晶系纳米晶在钠硼硅玻璃中形成, 该玻璃的三阶非线性光学折射率 γ 、三阶非线性吸收率 β 和三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 分别为 $5.90 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ 、 $7.35 \times 10^{-9} \text{ m/W}$ 和 $4.55 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 。其中, 该玻璃的三阶非线性极化率值比未经掺杂的钠硼硅玻璃($\chi^{(3)} = 1.09 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$)高出 4 个数量级, 这表明, 随着 Bi_2S_3 纳米晶的引入, 该玻璃的三阶非线性光学性能将得到显著的提高。

关 键 词: Bi_2S_3 纳米晶; 钠硼硅玻璃; 溶胶-凝胶; 三阶光学非线性性质
中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Third-order Nonlinear Optical Properties of Bi_2S_3 Nanocrystals Embedded in Sodium Borosilicate Glass

YANG Xin-Yu^{1,2}, XIANG Wei-Dong^{1,2}, ZHAO Hai-Jun², ZHANG Xi-Yan¹,
LIANG Xiao-Juan², LIU Hai-Tao²

(1. College of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

Abstract: Bi_2S_3 nanocrystals (1wt%) embedded in sodium borosilicate glass were synthesized through Sol-Gel process. The morphology and microstructure of Bi_2S_3 nanocrystals in sodium borosilicate glass were characterized by means of X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscope (TEM), energy dispersion X-ray spectra (EDX), scanning transmission electron microscope (STEM) and high-resolutions TEM (HRTEM). Furthermore, the third-order nonlinear optical properties of the glass were measured by femtosecond Z-scan technique at a wavelength of 770 nm. The results show that the size of Bi_2S_3 nanocrystals in sodium borosilicate glass usually ranges from 10 to 30 nm, and the Bi_2S_3 nanocrystals are determined to be of the orthorhombic phase. The third-order nonlinear optical refractive index γ , absorption coefficient β and susceptibility $\chi^{(3)}$ of the glass are determined to be $5.90 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$, $7.35 \times 10^{-9} \text{ m/W}$ and $4.55 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$, respectively. Therefore, the third-order optical nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of the glass is four orders of magnitude greater than un-doped glass ($\chi^{(3)} = 1.09 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$). It is clear that the third-order nonlinear optical properties of the glass will be improved greatly with an increase of the Bi_2S_3 content.

Key words: Bi_2S_3 nanocrystals; sodium borosilicate glass; Sol-Gel; third-order optical nonlinear properties

收稿日期: 2010-06-01; 收到修改稿日期: 2010-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(50772075, 50972107); 浙江省自然科学基金(Y4100233); 浙江省教育厅项目(Y200804258); 浙江省科技创新团队项目(2009R50010)

National Nature Science Foundation of China (50772075, 50972107); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Y4100233); Zhejiang Province Education Foundation of China (Y200804258); Zhejiang Province Key Scientific and Technological Innovations Team of China (2009R50010)

作者简介: 杨昕宇(1978-), 男, 博士研究生, 助理研究员. E-mail: yangxinyu13@126.com

通讯联系人: 向卫东, 教授. E-mail: weidongxiang@yahoo.com.cn

半导体或金属纳米晶掺杂在玻璃基体中可以表现出较强的非线性光学性质, 这种优良的性能可以使这类玻璃材料在全光开关^[1]、光波导^[2]、光限幅器^[3]等许多领域具有应用价值. 正是基于以上的优点, 近年来, 很多学者都把研究的焦点聚焦在纳米晶掺杂玻璃的制备以及光学非线性性质的研究上, 而这其中, 半导体金属硫化物掺杂玻璃的相关研究更是热点, 如 CdS^[4]、CdSe^[5]、CdTe^[6]、PbS^[7]、PbSe^[8]、ZnS^[9]、ZnSe^[10]、Sb₂S₃^[11]等掺杂玻璃普遍表现出较强的三阶非线性光学性能, 特别是具有较大玻尔激子半径的纳米晶可以展现出较强的量子限域效应, 这对于三价非线性光学性能的提高无疑是有利的.

Bi₂S₃ 是一种重要的半导体材料, 具有较宽的直接带隙能(1.3~1.7 eV), 它在光电导、光敏、红外光谱、太阳能电池、热电效应方面具有优良的性能, 并且 Bi₂S₃ 具有较大的玻尔激子半径^[12], 这对于 Bi₂S₃ 纳米晶掺杂玻璃在三阶非线性光学领域的研究将很有帮助. 但是, 关于 Bi₂S₃ 纳米晶掺杂玻璃的合成以及非线性光学性质的研究报道很少. Huang 等^[13]利用普通的熔融方法在 Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃体系中合成了 Bi₂S₃ 纳米晶, 并且研究了玻璃组成、热处理工艺以及线性光吸收之间的关系. Chen 等^[14]报道了 Bi₂S₃ 微晶掺杂在二氧化硅玻璃中光诱导二次谐波的产生过程. Ye 等^[15]报道了 Bi₂S₃ 微晶掺杂凝胶玻璃的制备. Gan 等^[16]报道了 Bi₂S₃ 纳米晶掺杂在 Ormosils 先驱体中的非线性光学性质. Li 等^[17]则报道了 Bi₂S₃ 纳米棒分散在乙醇中的三阶非线性光学性能. 目前有关 Bi₂S₃ 纳米晶掺杂在钠硼硅玻璃体系中三阶非线性光学性质方面的报道还很少. 本工作利用溶胶-凝胶方法合成了 Bi₂S₃ 纳米晶掺杂钠硼硅玻璃, 对 Bi₂S₃ 纳米晶在该玻璃中的形貌和微结构进行表征, 同时, 利用飞秒 Z 扫描技术对该玻璃的三阶非线性光学性质进行了系统分析.

1 实验部分

1.1 Bi₂S₃ 纳米晶掺杂钠硼硅玻璃的制备

采用溶胶-凝胶方法制备 Bi₂S₃ 纳米晶掺杂钠硼硅玻璃. 钠硼硅玻璃的重量百分比组成为: 5.74Na₂O-21.38B₂O₃-72.88SiO₂, Bi₂S₃ 纳米晶的掺杂浓度为 1 wt%. 具体的制备过程如下:

将正硅酸盐乙酯(TEOS)在搅拌条件下逐滴滴入去离子水和盐酸(pH=2)的混合溶液中进行充分的水解, 直至成为无色透明溶液. 同时, 将硼酸(H₃BO₃)和金属钠(Na)分别溶解在乙二醇甲醚和无

水乙醇溶液中, 形成 B₂O₃ 和 Na₂O 的先驱体溶液. 然后, 将所形成的 B₂O₃ 和 Na₂O 的先驱体溶液按顺序分别在搅拌的条件下逐滴滴入已充分水解的正硅酸乙酯溶液中, 在室温条件下将上述混合溶液连续搅拌 1h, 获得钠硼硅玻璃溶胶. 接下来, 将 Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶解在甲醇溶液中形成含有 Bi³⁺的先驱体溶液, 并将此溶液按照所计算的化学计量比逐滴滴入钠硼硅玻璃溶胶中, 在室温下搅拌 1h, 获得含有 Bi³⁺的钠硼硅玻璃溶胶.

将获得的含有 Bi³⁺的钠硼硅玻璃溶胶装入塑料盒中, 室温下放置 2~3d 形成湿凝胶后放入干燥箱中, 在 80℃ 的条件下密封干燥 2w, 形成块状的干凝胶. 将此干凝胶在氧气气氛下热处理至 450℃, 保证干凝胶中有机物的充分燃烧以及 Bi(NO₃)₃ 转化为 Bi₂O₃. 然后, 将温度降至 150℃, 并通入 H₂S 气体, 保证 Bi₂O₃ 转化为 Bi₂S₃, 进一步将温度升高至 600℃ 进行致密化, 最终获得含有 Bi₂S₃ 纳米晶的钠硼硅玻璃. 将获得的玻璃进行研磨、抛光处理, 进行各种微结构及三阶非线性光学性能的测试.

1.2 分析测试方法

利用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司, 型号: D8-ADVANCE, Cu 靶, 扫描速率: 0.02°/s)对玻璃样品中 Bi₂S₃ 纳米晶的晶相结构进行分析; 利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 日本岛津公司, 型号: AXIS UTLTRADLD, X 射线源: 单色 Al Kα)对玻璃样品中 Bi 的价态结构进行分析; 利用透射电子显微镜(TEM, 美国 FEI 公司, 型号: Tecnai F20, 200 kV)对玻璃样品中所掺杂 Bi₂S₃ 纳米晶的形貌、尺寸分布、晶型结构进行分析, 其中, 该透射电子显微镜所附带的背散射电子能谱(EDX)和扫描透射电子显微模式(STEM)将进一步对玻璃样品的元素组成以及所掺杂 Bi₂S₃ 纳米晶的形态进行详细的分析; 利用 Z 扫描技术(Z-scan, 激光器: Ti:sapphire, 型号: Coherent Mira900-D)在波长为 770 nm, 频率为 76 MHz, 脉冲时间为 200 fs 的条件下对玻璃样品的三阶非线性光学性能进行了分析, 包括对三阶非线性折射率 γ 、三阶非线性吸收率 β 和三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的分析.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析(XRD)

图 1 给出了该玻璃的 XRD 图谱, 从图谱中可以看到, 在钠硼硅玻璃中形成正交晶系的 Bi₂S₃ 纳米晶(JCPDS 89-8964). 从图 1 还可以发现, 衍射峰的

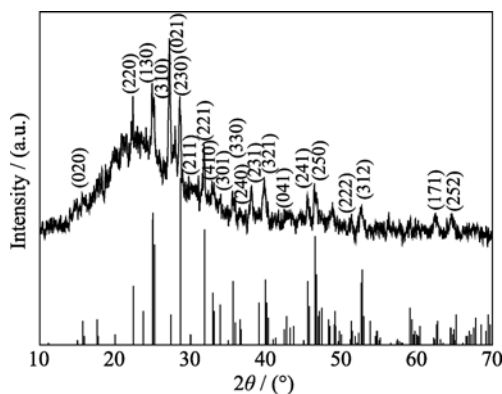


图 1 玻璃样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the glass sample

It is well indexed using the orthorhombic phase Bi_2S_3 (JCPDS 89-8964)

强度较低, 背底曲线较高, 这主要是由于钠硼硅玻璃基体中所掺杂 Bi_2S_3 纳米晶浓度较低以及钠硼硅玻璃基体的干扰所造成的。

2.2 X 射线光电子能谱分析(XPS)

图 2 给出了 Bi 4f 核的 XPS 图谱. 以 C 1s 峰在结合能为 284.8 eV 为参照. 在图中可以看到, Bi 4f 核共有两个峰, 位于 159.1 和 164.7 eV, 分别对应为 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2}, 这一结果与有关 Bi_2S_3 报道的值相吻合^[18]. 这意味着该玻璃样品在制备过程中经过硫化处理已经在玻璃中形成了 Bi_2S_3 . 此外, 没有其它 Bi 的化合物峰出现, 这一结果也吻合 XRD 数据.

2.3 透射电子显微镜分析(TEM)

图 3 给出了 TEM 对玻璃样品微结构和形貌详细的分析信息. 其中, 图 3(a)为典型的 TEM 照片, 从图中可以看到一些黑色的纳米尺寸的颗粒, 这些颗粒分散性比较好并且尺寸在 10~30nm 之间, 这些颗粒很可能是 Bi_2S_3 纳米晶. 为了证实这一观点, 利用透射电子显微镜所附带的背散射电子能谱(EDX)、扫描透射电子显微镜模式(STEM)以及高分

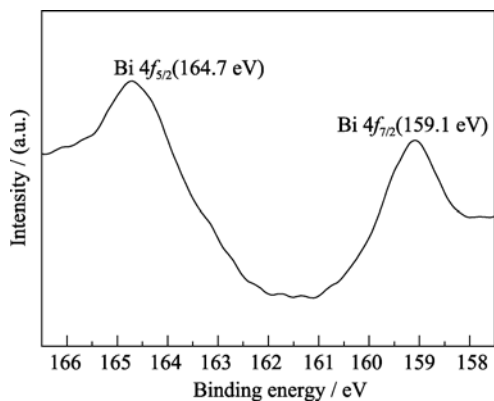


图 2 玻璃样品中 Bi 4f 核的高分辨 X 射线光电子能谱图

Fig. 2 High-resolution XPS spectrum of Bi 4f core in the glass sample

辨透射电子显微镜(HRTEM)对纳米颗粒的组成、晶型结构进行了进一步分析. 其中, 图 3(b)为背散射电子能谱图(EDX), 从图中可以清楚地看到 Bi、S、Si、O、Na 几种元素. 同时, 图 3(c)显示了扫描透射电子显微镜模式(STEM)下的形貌图, 从图中可以看到一些尺寸在 10~30 nm 之间的亮白色颗粒镶嵌在基体中, STEM 通常用作空间上分辨纳米晶的化学信息^[19-21]. 在 STEM 图像中, 一般分子量比较大的物质会显得比较亮. 因此, 在纳米晶掺杂的玻璃材料中, 纳米晶与玻璃基体之间在 STEM 图像中会有所区别, 均匀一致的金属硫化物纳米晶在 STEM 图像中会显得比较亮, 从这个角度分析, 镶嵌在图 3(c)中的白色纳米颗粒应该为 Bi_2S_3 纳米晶, 并且该纳米晶的尺度分布与图 3(a)一致. 图 3(d)是纳米颗粒的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片, 图中显示的晶格条纹间距为 0.36 nm, 这对应为 Bi_2S_3 正交晶系的(130)晶面(JCPDS 89-8964). 这进一步证实了在玻璃基体中所掺杂的颗粒为 Bi_2S_3 纳米晶. 这一结果进一步验证了 XRD、TEM 和 XPS 分析中所得到的结论, 即: 在钠硼硅玻璃中形成了分散性良好, 尺寸分布在 10~30 nm 的 Bi_2S_3 纳米晶.

2.4 Z 扫描技术分析三阶非线性光学性能

利用 Z-scan 技术对玻璃样品的三阶非线性光学性能进行分析, Ti:sapphire (Coherent Mira900-D)作为激光器, 在频率为 76 MHz, 脉冲宽度为 200 fs, 波长为 770 nm 的条件下对玻璃样品进行分析测试. 图 4 为该玻璃的开孔($S=1$)Z-scan(a)和闭孔($S<1$)Z-scan(b)图. Z-scan 的实验结果显示开孔($S=1$)Z-scan(a)对非线性吸收比较敏感, 而闭孔($S<1$)Z-scan(b)则对应非线性折射的变化. 从图 4 中可以看到, 闭孔($S<1$)Z-scan(b)是关于焦点对称的.

在这里, 该玻璃的 Z-scan 测试采用的功率强度为 $I_0 \sim 1.0 \text{ GW/cm}^2$, 束腰半径为 $\omega_0 \sim 31.3 \mu\text{m}$. 传输实验数据变化可以分别拟合方程(1)和(2)^[22]

$$T = 1 - \frac{1}{\sqrt{2}(x^2 + 1)} \Delta\psi \quad (1)$$

$$T = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\phi \quad (2)$$

其中, $x = z/z_0$, z_0 为光束衍射长度, $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$. 从拟合曲线中, 可以得到 ΔT_v 和 ΔT_{p-v} , 并且, 非线性吸收系数 β 和非线性折射率 γ 与相的变化有关, 非线性吸收($\Delta\psi$)和非线性折射($\Delta\phi$)可以由以下方程(3)~方程(7)给出:

$$\Delta T_v = \Delta\psi = \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{2} \quad (3)$$

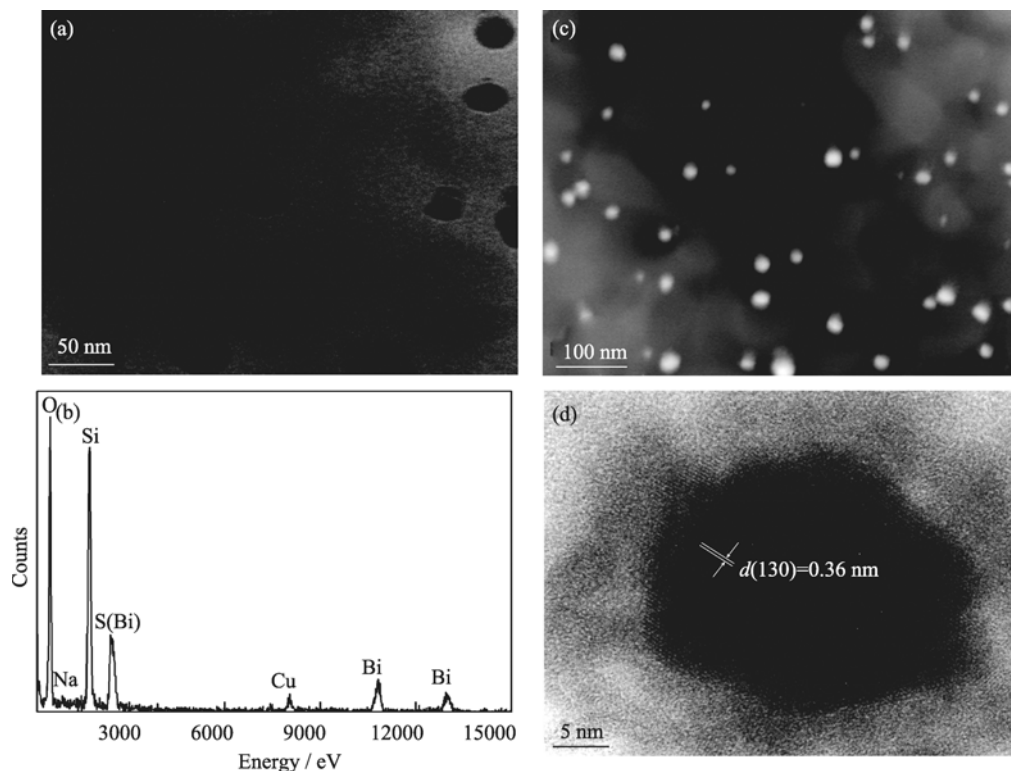


图3 玻璃样品的透射电子显微镜分析

Fig. 3 TEM analyses of the glass sample

(a) TEM image; (b) EDX spectrum; (c) STEM image; (d) HRTEM image

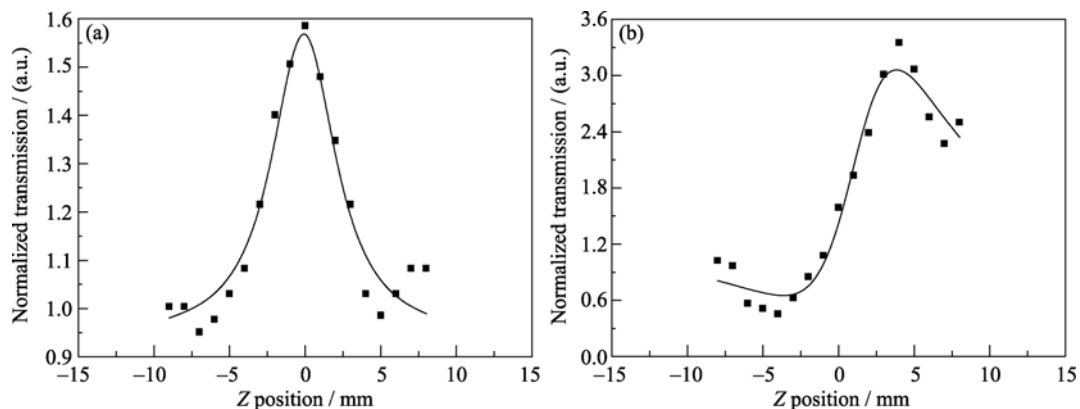


图4 玻璃样品的 Z-scan 分析

Fig. 4 Z-scan analyses of the glass sample

(a) Open-aperture Z-scan curve; (b) Closed-aperture Z-scan curve

$$\Delta\phi = k\gamma I_0 L_{\text{eff}} \quad (4)$$

$$\Delta T_{\text{p-v}} \approx 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta\phi| \quad (5)$$

$$L_{\text{eff}} = \frac{[1 - e^{-\alpha L}]}{\alpha} \quad (6)$$

$$k = 2\pi/\lambda \quad (7)$$

其中, S 是小孔的线性传输, k 是波长数, L_{eff} 是样品的有效厚度, L 是样品厚度, α 是线性吸收系数. 从上述方程中, 便可以得到非线性吸收系数 β 和非线性折射率 γ .

图 4(b) 显示了闭孔的 Z-scan 归一化曲线, 从图

中可以看到, 曲线具有正相移动的特征, 即谷在前峰在后. 这种类型代表一个正的非线性特征传输曲线. 非线性折射率 γ 为正号说明该玻璃为自散焦的光学非线性性质. 另外, 图 4(a) 显示归一化的开孔 Z-scan 曲线是关于焦点 ($z=0$), 对称, 并且在该焦点处具有传输的最大值. 因此, 该类玻璃的非线性吸收属于饱和吸收.

该玻璃的三阶非线性磁化率 $\chi^{(3)}$ 可以通过方程 (8)~方程 (10) 得出:

$$\text{Re} \chi^{(3)} (\text{esu}) = \frac{\epsilon_0 c^2 n_0^2}{\pi} \gamma \quad (8)$$

$$\text{Im} \chi^{(3)}(\text{esu}) = \frac{\lambda \varepsilon_0 c^2 n_0^2}{4\pi^2} \beta \quad (9)$$

其中, ε_0 为自由空间介电常数, c 为光速, λ 为激光波长, n_0 为该玻璃的线性折射率系数, 该玻璃的线性折射率系数为 1.4773, γ 和 β 分别代表非线性折射率和非线性吸收系数. 总的三阶非线性磁化率 $\chi^{(3)}$ 可以表示为:

$$|\chi^{(3)}|(\text{esu}) = \left\{ \left(\text{Re} \chi^{(3)} \right)^2 + \left(\text{Im} \chi^{(3)} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

通过上述公式可以得到该玻璃的三阶非线性性能, 包括三阶非线性折射率、三阶非线性吸收系数以及三阶非线性极化率分别为: $5.90 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ 、 $7.35 \times 10^{-9} \text{ m/W}$ 和 $4.55 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

为了证实 Bi_2S_3 纳米晶在钠硼硅玻璃中对三阶非线性光学性能所起到的积极作用, 在相同的实验条件下对未经掺杂的钠硼硅玻璃进行了 Z 扫描测试, 但没有发现 Z 扫描的测试信号, 这是由于所选择的钠硼硅玻璃体系的线性折射率比较小(只有 1.47). 在这种情况下, Z 扫描信号是很难被发现的, 因此, 只能通过 Miller 公式^[23]对未掺杂钠硼硅玻璃的三阶非线性极化率进行估算, 最终的估算结果为 $1.09 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$, 这一结果比 Bi_2S_3 纳米晶掺杂钠硼硅玻璃的三阶非线性极化率小了 4 个数量级, 可见, Bi_2S_3 纳米晶的有效掺杂对钠硼硅玻璃的三阶非线性效应的提高是非常有效的.

3 结论

利用溶胶-凝胶法制备了 Bi_2S_3 纳米晶掺杂钠硼硅玻璃, 并研究了该玻璃的微结构及三阶非线性性能.

正交晶系的 Bi_2S_3 纳米晶在钠硼硅玻璃中形成, 该纳米晶具有良好的分散性, 并且形成的纳米晶尺寸在 10~30nm 之间;

利用 Z 扫描技术在 770 nm 测试了玻璃样品的三阶非线性光学性能, 其中, 三阶非线性折射率、三阶非线性吸收率和三阶非线性极化率分别为 $5.90 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ 、 $7.35 \times 10^{-9} \text{ m/W}$ 和 $4.55 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

参考文献:

- [1] Padilha L A, Neves A A R, Rodriguez E, *et al.* Ultrafast optical switching with CdTe nanocrystals in a glass matrix. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(16): 161111-1-3.
- [2] Medhi G, Nandi P, Mohan S, *et al.* Silver nanocluster formation in silicate glass by single step ion-exchange. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(11/12): 2259-2261.
- [3] Gvishi R, Bhawalkar J D, Kumar N D, *et al.* Multiphasic nanostructured composites for photonics: fullerene-doped monolith glass. *Chem. Mater.*, 1995, **7**(11): 2199-2202.
- [4] Yang X Y, Xiang W D, Zhang X Y, *et al.* Third-order optical nonlinearity of CdS nanocrystals embedded in sodium borosilicate glass studied by the Z-scan technique. *J. Mater. Res.*, 2010, **25**(3): 491-499.
- [5] Nasu H, Tanaka A, Kamada K, *et al.* Influence of matrix on third order optical nonlinearity for semiconductor nanocrystals embedded in glass thin films prepared by Rf-sputtering. *J. Non-Cryst Solids*, 2005, **351**(10/11): 893-899.
- [6] Padilha L A, Neves A A R, Cesar C L, *et al.* Recombination processes in CdTe quantum-dot-doped glasses. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(15): 3256-3258.
- [7] Xiang W D, Tang S S, Zhang X Y, *et al.* Glasses doped with PbS nanocrystals. *J. Alloys Compd.*, 2009, **471**(1/2): 498-501.
- [8] Andreev A D, Kolobkova E V, Lipovskii A A. Optical absorption in PbSe spherical quantum dots embedded in glass matrix. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(2): 750-757.
- [9] Asahi T, Yamashita H, Maekawa T. Preparation and optical properties of ZnS-microcrystals deposited in silica gels. *Ceramics International*, 2001, **27**(1): 39-43.
- [10] Wang Y P, Wang M Q, Yao X, *et al.* Nonlinear optical absorption of ZnSe nanocrystals embedded in silica glasses. *J. Cryst. Growth*, 2004, **268**(3/4): 575-579.
- [11] Xiao X D, Liu Q M, Dong G P, *et al.* Second-order optical nonlinearity in Sb_2S_3 microcrystal doped glasses by electron beam irradiation. *Opt. Commun.*, 2007, **274**(2): 456-460.
- [12] Pejova B, Grozdanov I. Structural and optical properties of chemically deposited thin films of quantum-sized bismuth(III) sulfide. *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **99**(1): 39-49.
- [13] 黄熙怀(HUANG Xi-Hua). 玻璃中纳米半导体质点的形成与光吸收. 物理化学学报(Acta Physico-Chimica Sinica), 1994, **10**(6): 570-575.
- [14] Chen H B, Xia H P, Gan F X, *et al.* Photoinduced second harmonic generation of Bi_2S_3 microcrystallite doped silica glass. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2001, **17**(5): 565-566.
- [15] 叶辉, 姜中宏. 硫化铋微晶掺杂凝胶玻璃的显微结构研究. 玻璃与搪瓷. 1993, **23**(4): 1-4.
- [16] Gan F X. Optical nonlinearity of hybrid and nanocomposite materials prepared by the Sol-Gel method. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, 1998, **13**(1/2/3): 559-563.
- [17] Li C, Shi G, Song Y L, *et al.* Third-order nonlinear optical properties of Bi_2S_3 and Sb_2S_3 nanorods studied by the Z-scan technique. *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, **69**(7): 1829-1834.
- [18] Wang Y, Huang J F, Cao L Y, *et al.* Preparation of Bi_2S_3 thin films with a nanoleaf structure by electrodeposition method. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **255**(17): 7749-7752.
- [19] Alecer W S, Christopher S G, Wei Q, *et al.* Ultrafast electronic relaxation and charge-carrier localization in CdS/CdSe/CdS quantum-dot quantum-well heterostructures. *Nano. Lett.*, 2006, **6**(9): 1940-1949.
- [20] Yu Z H, Megan A H, Sara E M Z, *et al.* Small-angle rotation in individual colloidal CdSe quantum rods. *Acsnano*, 2008, **2**(6): 1179-1188.
- [21] Timothy T T, Selvan S T, Zhao L, *et al.* Size control, shape evolution, and silica coating of near-infrared-emitting PbSe quantum dots. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(13): 3112-3117.
- [22] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron*, 1990, **26**(4): 760-769.
- [23] Sugimoto N, Kanbara H, Fujiwara S, *et al.* Third-order optical nonlinearities and their ultrafast response in Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 glasses. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, **16**(11): 1904-1908.