

飞秒激光调控 CdS 量子点玻璃的发光性能

袁子豪^{1,2}, 许银生¹, 李昕阔^{2,3}, 谭德志^{2,3}

(1. 武汉理工大学 硅酸盐科学与先进建材全国重点实验室, 武汉 430070; 2. 浙江大学 光电科学与工程学院, 极端光学技术与仪器全国重点实验室, 杭州 310028; 3. 浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310058)

摘要: CdS 量子点具有量子尺寸效应, 通过调控尺寸可调控其光致发光波长, 在微纳光学器件制备等领域具有潜在应用价值。随着超快激光技术的发展, 飞秒激光逐渐被用于光电材料的微纳制造和光学性质调控, 然而, 利用飞秒激光调控 CdS 量子点发光调谐尚未实现。本工作利用飞秒激光直写技术制备基于玻璃基质的 CdS 量子点及调控其发光性能, 并探究其在光存储和信息加密等领域的应用。采用熔融淬火法制备了 5 组不同含量 CdS 的硼硅酸盐玻璃, 并对玻璃样品进行了精细抛光, 用于后续的飞秒激光加工。因飞秒激光产生的局部热积累效应, CdS 量子点可直接在玻璃内部诱导析出, 通过透射电子显微镜表征分析其形貌、微观结构尺寸和分散性。本研究通过系统改变激光参数来调控析出量子点光斑的尺寸和形貌, 实现了激光诱导加工光斑尺寸 5.33~12.28 μm 范围的连续调控以及发光波长在 540~610 nm 范围内的调谐。最后, 还展示了飞秒激光直写 CdS 量子点在信息加密和信息存储等领域的应用。

关键词: CdS 量子点; 飞秒激光; 硼硅酸盐玻璃; 激光诱导

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)01-0105-08

Femtosecond Laser Modulation on Luminescence Properties of CdS Quantum Dot Glasses

YUAN Zihao^{1,2}, XU Yinsheng¹, LI Xinkuo^{2,3}, TAN Dezhi^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory of Extreme Optical Technology and Instrument, School of Optoelectronic Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: CdS quantum dots have a quantum size effect, while photoluminescence wavelength can be regulated by manipulating their sizes, both of which show application potentials in many fields such as fabrication of micro-nano optical devices. With the development of ultrafast laser technology, femtosecond lasers have gradually been delved in the micro-nano manufacturing and optical property regulation of the optoelectronic materials. However, photoluminescence modulation of CdS quantum dots by the femtosecond lasers has never been achieved. This work aims at preparation and photoluminescence modulation of CdS quantum dots based on glass matrix by using femtosecond laser direct writing, and explores their applications in fields such as optical storage and information encryption. In the experiment, five groups of borosilicate glasses with different CdS contents were prepared *via* a melt quenching method, and the glass samples were finely polished for the subsequent femtosecond laser processing. Due to the local thermal

收稿日期: 2025-03-24; 收到修改稿日期: 2025-04-27; 网络出版日期: 2025-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(62275233, U2241236)

National Natural Science Foundation of China(62275233, U2241236)

作者简介: 袁子豪(2001—), 男, 硕士研究生. E-mail: yuanzihao19@163.com

YUAN Zihao (2001—), male, Master candidate. E-mail: yuanzihao19@163.com

通信作者: 许银生, 研究员. E-mail: xuyinsheng@whut.edu.cn; 谭德志, 研究员. E-mail: wctdz@zju.edu.cn

XU Yinsheng, professor. E-mail: xuyinsheng@whut.edu.cn; TAN Dezhi, professor. E-mail: wctdz@zju.edu.cn

accumulation effect generated by the femtosecond laser, CdS quantum dots can be directly written and precipitate inside the glass. Morphology, microstructure size and dispersion of CdS quantum dots precipitated inside the glass were analyzed by transmission electron microscopy. By changing the laser parameters to regulate size of the precipitated quantum dot spot, continuous regulation of the spot size of laser-induced processing within the range of 5.33–12.28 μm and modulation of the emission wavelength within the range of 540–610 nm were achieved. Finally, it was demonstrated that femtosecond lasers could direct write on the CdS quantum dots in fields such as information encryption and storage.

Key words: CdS quantum dot; femtosecond laser; borosilicate glass; laser induction

CdS 是典型的 II-VI 族半导体材料, 为无机窄禁带半导体, 室温下禁带宽度约为 2.42 eV^[1]。零维 CdS 具有发光性能优异、光电转换效率高、价格低廉等优点^[2]。在激光器^[3-5]、太阳能电池^[6-8]、薄膜光电器件^[9-11]等领域极具应用价值。零维纳米材料通常被称为量子点(Quantum dots, QDs), 在光电子学各个领域都有应用^[12-15]。相比于传统的块状/粉状 CdS 材料, CdS 量子点随着尺寸的减小和形貌的变化, 其纳米结构的发光颜色会持续发生变化^[16]。具体来说: 随着 CdS 量子点尺寸的增加, 相应波段会发生红移, 反之随着 CdS 量子点尺寸的减小, 相应波段会发生蓝移, 该现象是由量子点特有的量子尺寸效应和限域效应等特性所决定的^[17]。因此, 通过调控 CdS 量子点的尺寸形貌, 便能实现光致发光(Photoluminescence, PL)波长调控。

当前已有多种制备 CdS 量子点的方法。传统的量子点制备方法一般是湿化学法^[18], 通常是在溶液中进行, 通过化学反应使原材料在溶液中形成纳米级颗粒。该方法所需原料简单、合成工艺简便, 但反应过程中量子点容易团聚, 稳定性较差^[19]。随着激光技术的快速发展, 利用飞秒激光直写技术, 可以在玻璃基体内直接析出 CdS 量子点^[20]。并且通过飞秒激光直写制备得到的 CdS 量子点稳定性较高, 在后续研究中通过直接改变激光参数可实现量子点光斑尺寸和光致发光的连续可调。

飞秒激光具有短脉宽、高精度、高峰值功率和高效的三维加工能力等优势^[21], 能够在玻璃基质中进行成分、带隙调控^[22-24], 以及对量子点、纳米晶进行写入和擦除^[25]。在光谱调控方面, 相比于传统的热处理调控发光光谱, 飞秒激光能够诱导局部产生热积累效应^[26], 无需后续热处理, 直接通过改变激光参数来调控量子点光斑的尺寸和形貌, 进而调控发光光谱, 调控过程具有高度的连续性和灵活性。

本研究通过熔融淬火法成功制备了 5 组不同 CdS 含量的硼硅酸盐玻璃, 并对玻璃样品进行精细

抛光, 达到飞秒激光加工条件。通过系统调控飞秒激光参数来探究不同激光参数条件对析出 CdS 量子点光斑尺寸的影响, 以及对不同激光参数条件下飞秒激光直写 CdS 量子点进行 PL 光谱测试, 实现了覆盖 540~610 nm 范围的可调谐光致发光, 并展示了飞秒激光调控 CdS 量子点玻璃在信息存储以及信息加密领域的应用。

1 实验方法

1.1 实验原料

SiO₂(99.99%)、H₃BO₃(优级纯, $\geq 99.8\%$)、无水 Na₂CO₃(99.99%)、ZnO(药典级, 99%~100.5%)、CdS(99.99%)、SiO₂ 购自麦克林试剂, 其余所有试剂均购自阿拉丁。

1.2 样品制备

采用熔融淬火法制备了 5 组掺入不同 CdS 含量的硼硅酸盐玻璃, 按照化学计量比 SiO₂:H₃BO₃:Na₂CO₃:ZnO:CdS=40:56:22:10:x (x=0.3~1.5) 计算药品质量并称量。将药品放入玛瑙研钵中, 研磨 20 min 后, 将粉末转移到坩埚中, 在 1080 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烧制 20 min, 再快速将熔体转移到 300 $^{\circ}\text{C}$ 热台上压制成型, 然后转移到 300 $^{\circ}\text{C}$ 退火炉中退火 2 h。取出样品, 冷却至室温, 对玻璃样品进行精细抛光以达到符合飞秒激光加工条件。不同 CdS 含量硼硅酸盐玻璃具体组分如表 1 所示。

表 1 不同 CdS 含量硼硅酸盐玻璃组分

Table 1 Compositions of the borosilicate glass with different CdS contents

Sample	SiO ₂ /(%, in mole)	B ₂ O ₃ /(%, in mole)	Na ₂ O/(%, in mole)	ZnO/(%, in mole)	CdS/(%, in mole)
SC0.3	40	28	22	10	0.3
SC0.5	40	28	22	10	0.5
SC0.7	40	28	22	10	0.7
SC1.0	40	28	22	10	1.0
SC1.5	40	28	22	10	1.5

1.3 激光参数设计

通过改变飞秒激光参数, 可以在 CdS 量子点玻璃材料内部进行三维选择性打点, 从而改变 CdS 量子点的结构尺寸以及形貌。因此, 系统设计了不同激光参数条件来研究对 CdS 量子点的影响, 总共分为以下四类: (1)研究脉冲能量和辐照时间对 CdS 量子点结构的影响; (2)研究脉冲能量和重复频率对 CdS 量子点结构的影响; (3)研究脉冲能量和脉宽对 CdS 量子点结构的影响; (4)研究打点尺寸与激光参数之间的关系。激光参数如表 2 所示。

1.4 飞秒激光加工

采用飞秒激光器(Femtosecond laser, Light conversion, PH2 SP, Lithuania)在 5 组硼硅酸盐玻璃内部距离玻璃表面 100 μm 处位置进行点阵加工。该激光器中心波长 1030 nm, 最大平均输出功率 20 W, 使用脉宽调节范围 169 fs~6 ps。利用该飞秒激光器研究脉冲能量和辐照时间、重复频率、脉宽之间的关系。每个打点之间间隔 50 μm , 通过系统设计阵列打点来研究不同激光参数对形成的 CdS 量子点光斑尺寸与发光性能的影响。在信息加密应用方面, 在 SC0.7 样品内部 300、200、100 μm 深度进行信息加密处理。在信息存储应用方面, 在 SC0.7 样品内部 300、200、100 μm 深度分别写入 W、U、T 三个字母。采用奥林巴斯 BX53M 显微镜, 在 360 nm LED 紫外光源照射下拍摄激光诱导区域的荧光显微图像。

1.5 透射电子显微分析

分别对 SC1.0 和 SC1.5 两种不同组分硼硅酸盐玻璃样品进行精细抛光, 以用于激光扫线处理, 激光扫线参数分别为: 200 kHz/1 ps/2 μJ 和 200 kHz/1 ps/1.5 μJ , 扫线速度均为 100 $\mu\text{m}/\text{s}$, 扫线间隔为 6 μm 。激光扫线完成后, 用玛瑙研钵将扫线玻璃样品研磨成粉末, 然后均匀分散在电镜载网(铜网)上, 用于后续透射电镜(TEM, FEI Tecnai F20 S-TWIN)表征, 最高加速电压 200 kV, 点分辨率 0.24 nm, 线分辨率 0.102 nm。

1.6 PL 光谱测试

采用 PL 光谱仪(自行搭建)对不同激光参数条件下 SC0.3~SC1.5 打点阵列中的打点进行 PL 光谱测试, 以探究不同 CdS 含量以及不同激光参数对 PL 范围的影响。所用激发光源激发波长为 405 nm, 测试所得 PL 光谱数据均进行归一化处理。

2 结果与讨论

2.1 脉冲能量和辐照时间对结构影响研究

通过系统设计阵列打点来研究激光参数对 CdS 量子点结构与发光性能的影响, 首先研究脉冲能量和辐照时间对 CdS 量子点结构的影响。在 SC0.3~SC1.5 样品内部 100 μm 深度进行点阵阵列加工, 脉冲能量控制在 0.8~3.0 μJ , 辐照时间控制在 2~10 s。激光打点点阵在显微镜 360 nm LED 光源照射下呈现出显著的橙黄色发光, 并且周围玻璃基质中未观察到发光, 如图 1 所示, 飞秒激光打点默认深度为样品内部 100 μm 处, 激光参数为 200 kHz/1 ps/2~10 s/0.8~3.0 μJ 。

图 1(a~d)分别为 SC0.3、SC0.5、SC1.0、SC1.5 样品飞秒激光加工点阵荧光显微图, 打点间隔为 50 μm , 标尺为 100 μm , 横坐标为脉冲能量, 纵坐标为辐照时间, 不同脉冲能量和辐照时间的飞秒激光加工点共同组成飞秒激光直写 CdS 量子点系列点阵。

由图 1 可以看出, 在相同激光参数条件下, 随着玻璃基质中 CdS 含量的增加, 发光逐渐变强, CdS 量子点逐渐红移。这归结于在相同激光参数条件下, 随着掺入 CdS 含量的增加, 飞秒激光直写 CdS 量子点的数量增多以及尺寸不断增大, 导致发光红移, 因而出现橙红色打点。由于飞秒激光诱导玻璃中局部热积累效应, 随着激光能量的不断注入, 光斑焦点处形成高温熔融区, 玻璃网络结构的化学键不断发生断裂和重组^[27-28], 玻璃内部掺入的 CdS 前驱体被分解为 Cd 和 S 等元素。熔融液态下超饱和的 Cd 和 S 发生成核、析晶, 并生长成 CdS 量子点。由于飞秒激光焦点处的能量高度局域化, CdS 元素离子的迁移、聚集和析晶主要发生在激光焦点附近的微小区域内, 因此飞秒激光加工可形成基于荧光 CdS 量子点的光斑及其光斑点阵图案。

图 2 为飞秒激光直写 CdS 量子点光斑尺寸与辐照时间和脉冲能量的关系图, 激光参数分别为 200 kHz/1 ps/2~10 s/0.8 μJ 、200 kHz/1 ps/2~10 s/1.9 μJ 、200 kHz/1 ps/6 s/0.8~2.4 μJ , 打点深度为 100 μm 。

表 2 激光加工参数

Table 2 Laser processing parameters

Classification	Repetition rate	Pulse width	Irradiation time/s	Pulse energy/ μJ
I	200 kHz	1 ps	2~10	0.8~3.0
II	200 kHz	230 fs~3 ps	6	0.8~3.0
III	100 kHz~1 MHz	1 ps	6	0.5~2.0

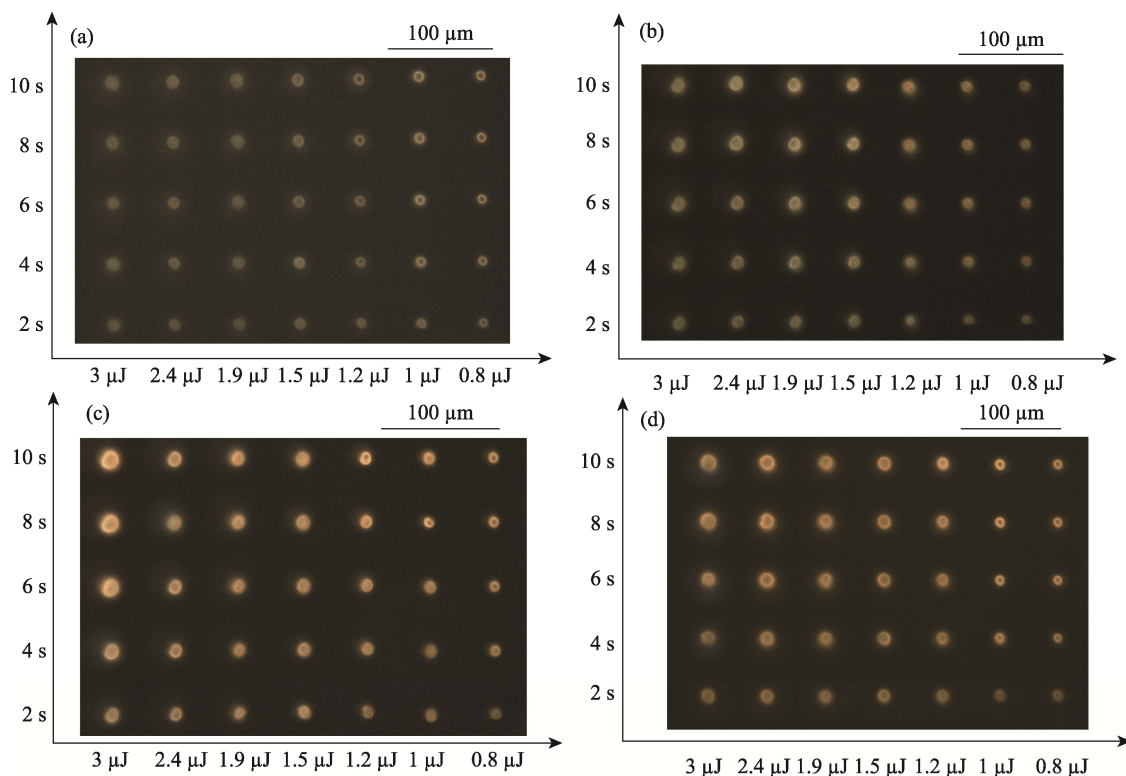


图 1 不同脉冲能量和辐照时间的飞秒激光直写 CdS 量子点的荧光显微图

Fig. 1 Fluorescence micrograph of femtosecond laser direct writing of CdS quantum dots under different irradiation time and pulse energy

(a) SC0.3 sample; (b) SC0.5 sample; (c) SC1.0 sample; (d) SC1.5 sample

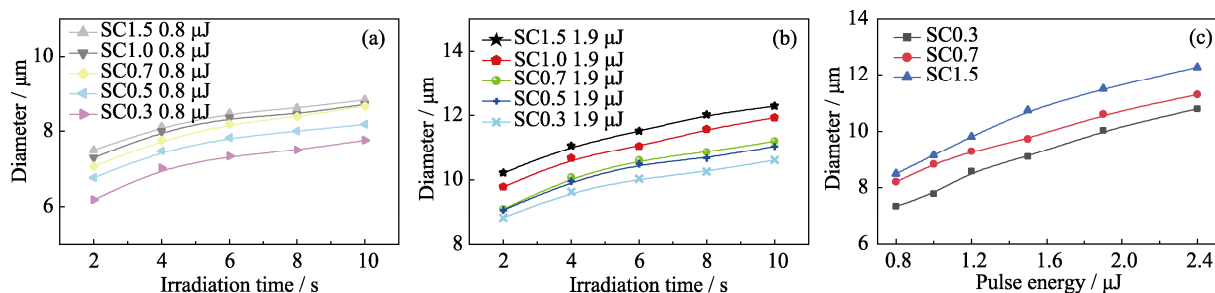


图 2 飞秒激光直写 CdS 量子点光斑尺寸与(a, b)辐照时间、(c)脉冲能量的关系

Fig. 2 Femtosecond laser direct writing of CdS quantum dot spot size vs. (a, b) irradiation time and (c) pulse energy

由图 2 可知, 在激光参数相同的条件下, SC1.5 样品对应的打点尺寸最大, SC0.3 样品对应的打点尺寸最小, 即随着玻璃基质中掺入 CdS 量子点的增多, 打点尺寸逐渐增大。通过改变激光参数和玻璃基质中掺入的 CdS 含量, 实现了 CdS 量子点光斑直径 6.18~12.28 μm 的尺寸调控。由图 2(a, b)可知, 随着辐照时间从 2 s 逐渐延长到 10 s, 飞秒激光直写 CdS 量子点光斑尺寸均逐渐增大, 且增加速度逐渐变慢, 原因可以归结于以下两个方面。(1)热扩散限制: 随着时间的推移, 热量的扩散速度会受到玻璃基质材料热传导能力的限制。当热量积累到一定程度时, 能量的集中效应减弱, 导致打点尺寸增加的速度放缓。(2)相比于脉冲辐照时间较短的情况, 在

辐照时间较长时, 玻璃基质结构已经历了一定程度的变化, 后续的激光脉冲对结构的影响逐渐减小, 从而导致打点尺寸增加的速度减缓。

除了辐照时间, 脉冲能量也是影响 CdS 量子点光斑尺寸的一个重要因素。由图 2(c)可知, 随着脉冲能量从 0.8 μJ 逐渐增加到 2.4 μJ , 飞秒激光直写 CdS 量子点光斑尺寸逐渐增大, 且增大速度逐渐变慢, 这与辐照时间对 CdS 量子点光斑尺寸影响基本一致。

综上所述, 随着脉冲能量的增加和辐照时间的延长, 由于热扩散限制以及长时间辐照对玻璃基质结构的影响减缓等, 打点尺寸逐渐增大且增大速度逐渐变慢。因此, 可以通过飞秒激光调控脉冲能量

以及辐照时间来系统调控 CdS 量子点光斑的尺寸, 从而实现覆盖不同波长范围的发光调控。

2.2 重复频率和脉宽对结构影响研究

图 3 为飞秒激光直写 CdS 量子点重复频率、脉宽-脉冲能量荧光显微图, 使用激光参数为 100 kHz~1 MHz/1 ps/6 s/0.5~1.2 μJ 和 200 kHz/230 fs~3 ps/6 s/0.8~3.0 μJ 。

由图 3(a, b)可知, 随着重复频率的增加, 平均功率 P_{avg} 、打点尺寸和发光强度均逐渐增大。重复频率 ≤ 500 kHz 的打点结构完整, 而重复频率为 1 MHz 的高脉冲能量的打点则出现裂纹。如图 3(b)所示, 红框内三个打点出现裂痕, 对应激光参数为 1 MHz/1 ps/6 s/1.2~2.0 μJ 。打点出现裂纹的原因归结为以下几点。(1)热积累效应: 高重复频率(1 MHz)激光辐照导致局部区域迅速被加热到临界温度, 从而产生破坏。(2)脉冲能量较大时, 会在玻璃内部产生应力和微裂纹, 在高重复频率下, 该效应会更加明显, 因此只有 1.2~2.0 μJ 打点出现裂痕, 而 1.0 μJ 打点则结构正常。(3)高重复频率飞秒激光会引起材料明显的熔融现象, 随着重复频率增加, 玻璃基质的激光损伤阈值逐渐降低, 损伤直径逐渐变大。

图 3(c, d)为不同脉宽和脉冲能量的飞秒激光直写 CdS 量子点的荧光显微图, 打点深度为 100 μm 。

随着脉宽的增加, 打点尺寸逐渐减小, 发光强度逐渐变强, 且打点结构损伤程度较小。在脉宽为 230 fs、脉冲能量为 1.9~3.0 μJ 时, 打点结构出现一定程度的损伤, 原因可以总结为以下两点。(1)激光脉冲的峰值功率 P_{peak} 与脉宽 τ 成反比, 在脉冲能量 E_{pulse} 不变的条件下, τ 越小, P_{peak} 越大, 因而在脉宽 $\tau=230$ fs, 单脉冲能量 $E_{\text{pulse}}=1.9\sim 3.0$ μJ 条件下, 在极短时间内可以产生高达 8.20~13.04 MW 的峰值功率 P_{peak} , 因而会对结构造成一定程度的损伤。(2)激光脉宽越短(飞秒级), 激光的瞬时能量密度越高, 产生的局部热效应更为强烈, 最终导致加工点的尺寸增大。

图 4 为飞秒激光直写 CdS 量子点光斑尺寸与重复频率和脉冲宽度的关系图, 激光参数分别为 100~500 kHz/1 ps/6 s/1 μJ 和 200 kHz/230 fs~2 ps/6 s/1 μJ , 打点深度为 100 μm 。

由图 4(a)可知, 随着重复频率的增加, 打点尺寸逐渐增大, 且增大速度快速下降, 实现了飞秒激光打点直径 7.12~9.90 μm 的调控。随着重复频率增加, 平均功率 P_{avg} 也随之增加, 对玻璃基质结构的损伤程度逐渐增大, 热积累效应逐渐增强, 加工精度逐渐下降, 这些因素综合导致打点尺寸虽然随着重复频率增加而增大, 但增大速度快速下降。

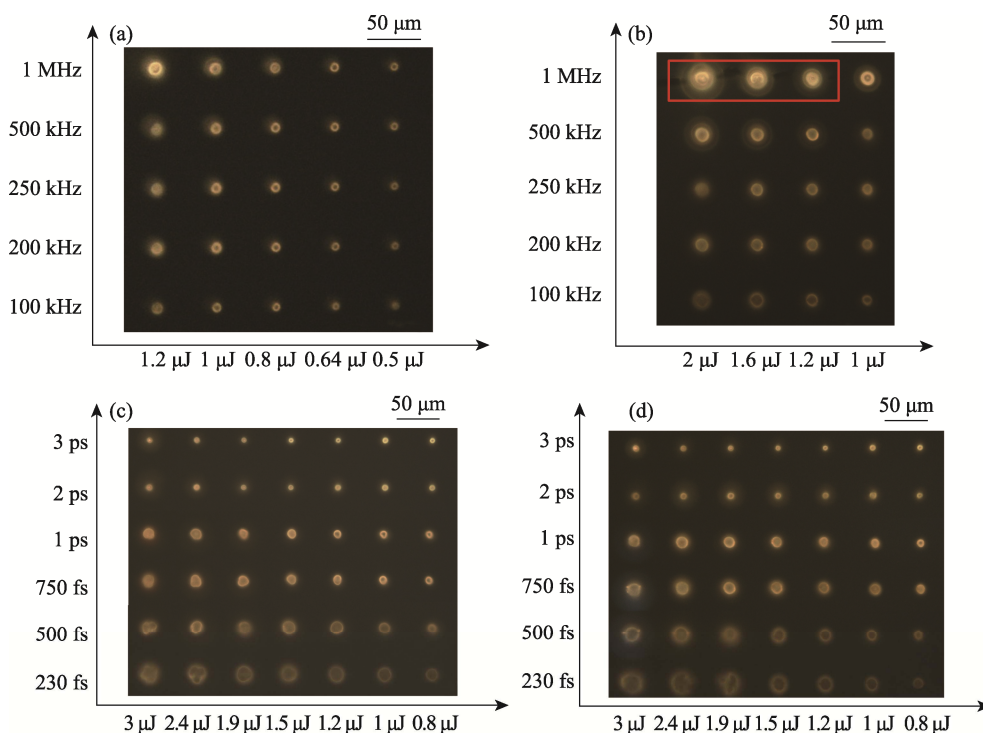


图 3 不同重复频率、脉宽和脉冲能量的飞秒激光直写 CdS 量子点的荧光显微图

Fig. 3 Fluorescence micrograph of femtosecond laser direct writing of CdS quantum dots under different repetition rates, pulse widths and pulse energies

(a) SC0.5 sample; (b, c) SC1.5 sample; (d) SC0.7 sample

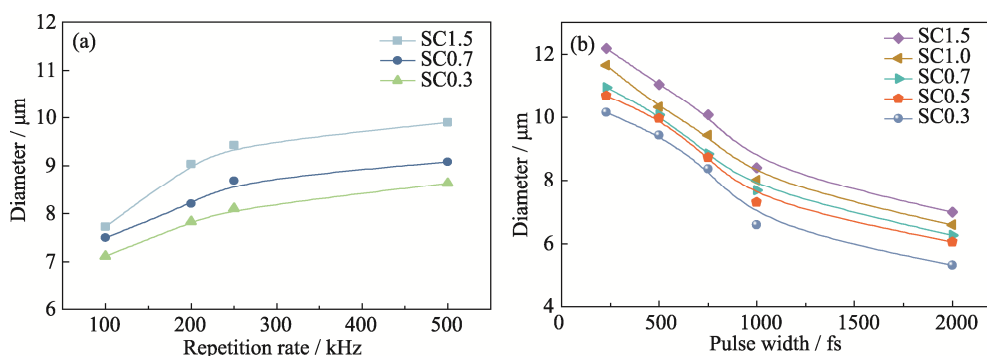


图 4 飞秒激光直写 CdS 量子点光斑尺寸与重复频率和脉冲宽度的关系

Fig. 4 Femtosecond laser direct writing of CdS quantum dot spot size vs. (a) repetition rate and (b) pulse width

由图 4(b)可知,随着脉宽的增加,打点尺寸逐渐减小,且呈现出先快速降低又缓慢降低的过程,实现了飞秒激光打点直径 5.33~12.19 μm 的调控,而拐点处恰好位于 1 ps 附近,可以简单归结为以下两点原因。(1)激光脉冲在 1 ps 附近与材料的热响应时间接近,使得热量能够在局部区域迅速积累,产生显著的热效应。(2)当激光脉宽大于 1 ps 时,碰撞电离对材料的破坏起主要作用,当激光脉宽小于 1 ps 时,光致电离对破坏阈值的影响越来越明显^[26], 1 ps 为碰撞电离和光致电离的分界点,因而作为曲线拐点。

2.3 CdS 量子点的微观结构表征

选择 SC1.0 和 SC1.5 两种不同组分的硼硅酸盐玻璃激光扫线样品粉末进行 TEM 表征,仔细观察发现分散在不同位置处不同尺寸大小的 CdS 量子点, SC1.0 样品的 TEM 照片如图 5(a, b)所示, SC1.5

样品的 TEM 照片如图 5(c)所示。在 TEM 照片中能够清晰观察到晶格条纹,对 SC1.0 样品的 CdS 量子点晶面间距进行统计,得到晶面间距为 0.261 nm,对应(200)晶面,如图 5(b)所示,这证明通过飞秒激光直写得到了立方 CdS 量子点。对 SC1.0 和 SC1.5 样品的 CdS 量子点粒径分布进行统计,绘制了如图 5(d, e)所示的粒径分布直方图。由粒径分布直方图可知, SC1.5 样品内部析出的 CdS 量子点平均尺寸大于 SC1 样品内部的 CdS 量子点。对两个扫线样品进行 PL 光谱测试,得到的 PL 光谱如图 5(f)所示。图 5(f)中 SC1.5 样品比 SC1.0 样品有明显红移,这与 CdS 量子点尺寸增大相应波段会发生红移相吻合,符合量子尺寸效应规律。

2.4 调控激光参数对发光性能的影响

CdS 量子点具有随着尺寸的减小和形貌的变化, CdS 纳米结构的发光颜色将持续发生变化的性质。利用这一性质,通过调控激光参数可以实现覆盖不

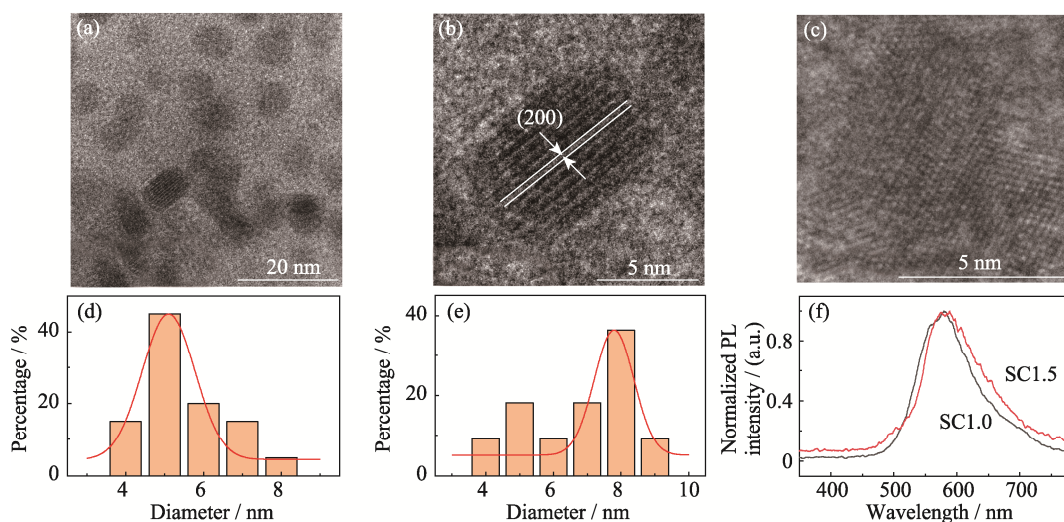


图 5 SC1.0 和 SC1.5 扫线样品的 TEM 照片、CdS 量子点粒径分布直方图和 PL 光谱

Fig. 5 TEM images, size distribution histograms of CdS quantum dots, and PL spectra for SC1.0 and SC1.5 sweep line samples

(a-c) TEM images of CdS quantum dots in the (a, b) SC1.0 and (c) SC1.5 sweep line samples; (d, e) Size distribution histograms of CdS quantum dots in the (d) SC1.0 and (e) SC1.5 sweep line samples; (f) PL spectra of SC1.0 and SC1.5 sweep line samples

同波长的 PL。系统整理了调控脉冲能量、辐照时间、重复频率、脉宽等参数的 SC0.3~SC1.5 样品内部阵列打点的 PL 光谱, 所有数据均进行归一化处理, 飞秒激光直写 CdS 量子点的 PL 光谱如图 6 所示。

由图 6(a~e)可知 SC0.3~SC1.5 样品均可实现发光波长在 560~600 nm 范围内的调控。由图 6(d)可知, 在这 5 组不同 CdS 含量的样品中, SC1.0 样品的光谱调控范围最广, 实现了在 540~610 nm 范围内从黄绿色到橙红色的可调谐 PL。

2.5 飞秒激光直写 CdS 量子点玻璃的应用

利用飞秒激光直写技术, 在玻璃基体内部三维选择性直写 CdS 量子点, 通过系统调控激光参数和打点位置来展示在信息加密以及信息存储领域的应用。由于飞秒激光在三维方向上具备高度的灵活性和精准度, 可以在玻璃基体的任意位置写入各种复杂图案, 图案尺度能够达到微米级, 所用玻璃基体为 SC0.7 组分。图 7 展示了飞秒激光直写 CdS 量子点玻璃的应用。

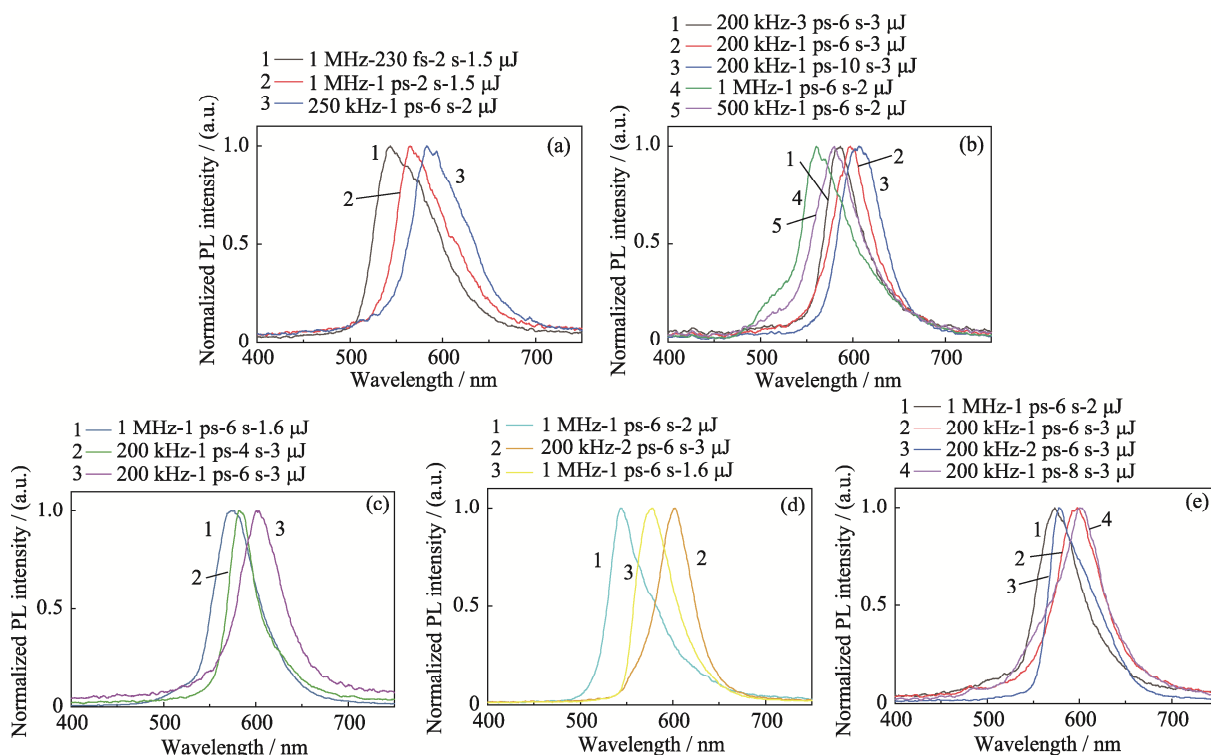


图 6 不同飞秒激光加工参数直写的 CdS 量子点玻璃的 PL 光谱

Fig. 6 PL spectra of CdS quantum dot glasses with different femtosecond laser processing parameters
(a) SC0.3 sample; (b) SC0.5 sample; (c) SC0.7 sample; (d) SC1.0 sample; (e) SC1.5 sample

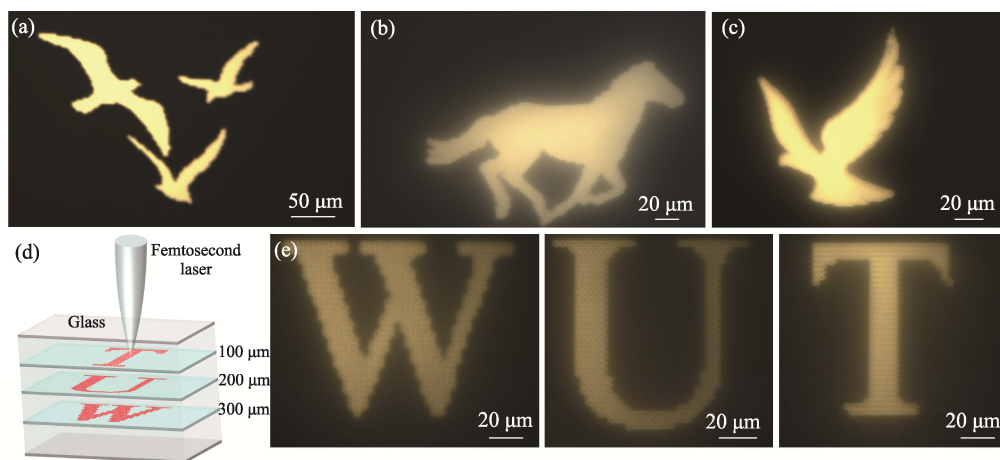


图 7 飞秒激光直写 CdS 量子点玻璃的应用

Fig. 7 Application of femtosecond laser direct writing CdS quantum dots glass
(a-c) Femtosecond laser direct writing patterns; (d) Three-dimensional schematic diagram of information storage;
(e) Femtosecond laser writes the letters W, U, and T

图 7(a~c)展示了飞秒激光直写 CdS 量子点玻璃在信息加密领域的应用,用到的激光参数为 200 kHz/1 ps/0.5 μ J/0.5s,写入深度分别为 300、200、100 μ m,所得图案在奥林巴斯 BX53M 显微镜 360 nm LED 光源照射下极为清晰。

在信息存储领域方面,利用飞秒激光直写技术,可以在硼硅酸盐玻璃基质内部 X、Y、Z 轴任意改变位置,因而可以在不同深度、不同位置来写入信息,以达到信息存储的目的。信息存储的三维示意图如图 7(d)所示,所用硼硅酸盐玻璃基体为 SC0.7 样品。在基质内部 300、200、100 μ m 分别写入 W、U、T 三个字母,实现了信息存储应用,激光参数均为 200 kHz/1 ps/0.5 μ J/0.5s,如图 7(e)所示。

3 结论

本研究通过熔融淬火法成功制备了 5 组不同 CdS 含量的硼硅酸盐玻璃,通过系统调控飞秒激光参数,实现了在硼硅酸盐玻璃基质内部三维选择性地直写 CdS 量子点,通过调控析出 CdS 量子点的光斑尺寸和结构,实现了激光诱导加工光斑尺寸 5.33~12.28 μ m 范围的连续调控以及发光波长在 540~610 nm 范围内从黄绿色到橙红色的可调谐 PL。通过 TEM 分析研究了玻璃内部析出 CdS 量子点的形貌、微观结构尺寸和分散性,同时,展示了飞秒激光直写 CdS 量子点在信息加密以及信息存储领域的相关应用,表明其在新型光电子器件以及微纳加工器件等领域存在潜在的应用价值。未来,随着飞秒激光技术的持续突破,飞秒激光直写技术有望突破衍射极限,在信息存储等微纳加工领域实现更高精度的应用,并逐步突破至纳米级加工尺度,为高密度光存储器件、量子点阵列等前沿方向提供变革性制造方案。

参考文献:

- [1] HAN Y X, YANG C L, SUN Y T, *et al.* The novel optical properties of CdS caused by concentration of impurity Co. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **585**: 503.
- [2] 徐小齐. 半导体纳米 CdS 的制备及其性能研究. 南京: 南京航空航天大学硕士学位论文, 2009.
- [3] AKIMOV V A, KOZLOVSKII V I, KOROSTELIN Y V, *et al.* A Cr²⁺:CdS laser tunable between 2.2 and 3.3 μ m. *Quantum Electronics*, 2008, **38**(9): 803.
- [4] BAO Q, LI W, XU P, *et al.* On-chip single-mode CdS nanowire laser. *Light: Science & Application*, 2020, **9**(1): 42.
- [5] AGARWAL R, BARRELET C J, LIEBER C M. Lasing in single cadmium sulfide nanowire optical cavities. *Nano Letters*, 2005, **5**(5): 917.
- [6] BÖER K W. Cadmium sulfide enhances solar cell efficiency. *Energy Conversion and Management*, 2011, **52**(1): 426.
- [7] CHEN C, ZHAI Y, LI F, *et al.* High efficiency CH₃NH₃PbI₃:CdS perovskite solar cells with CuInS₂ as the hole transporting layer. *Journal of Power Sources*, 2017, **341**: 396.
- [8] ZHU G, SU F, LV T, *et al.* Au nanoparticles as interfacial layer for CdS quantum dot-sensitized solar cells. *Nanoscale Research Letters*, 2010, **5**(11): 1749.
- [9] HUSSEIN W S, AHMED A F, AADIM K A. Influence of laser energy and annealing on structural and optical properties of CdS films prepared by laser induced plasma. *Iraqi Journal of Science*, 2020, **61**(6): 1307.
- [10] ULLRICH B. Thin-film CdS formed with pulsed-laser deposition towards optical and hybrid device applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, **18**(11): 1105.
- [11] SANZ M, NALDA R D, MARCO J F, *et al.* Femtosecond pulsed laser deposition of nanostructured CdS films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(11): 4864.
- [12] SEMONIN O E, LUTHER J M, BEARD M C. Quantum dots for next-generation photovoltaics. *Materials Today*, 2012, **15**(11): 508.
- [13] CHO S, KIM Y, LEE S, *et al.* Recent progress in blue-emitting semiconductor nanocrystal quantum dots for display applications. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2024, **41**: 3359.
- [14] LI X J, CHEN L Q, MAO D Q, *et al.* Low-threshold cavity-enhanced superfluorescence in polyhedral quantum dot superparticles. *Nanoscale Advances*, 2024, **6**(12): 3220.
- [15] ZAFAR A J, MITRA A, APALKOV V. High harmonic generation in graphene quantum dots. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2024, **36**(21): 215302.
- [16] KONDRATENKO T S, SMIRNOV M S, OVCHINNIKOV O V, *et al.* Size-dependent optical properties of colloidal CdS quantum dots passivated by thioglycolic acid. *Semiconductors*, 2018, **52**(9): 1137.
- [17] KESHARI A K, PANDEY A C. Color tunability and Raman investigation in CdS quantum dots. *AIP Conference Proceedings*, 2009, **1147**(1): 427.
- [18] SUN L, LI Y, YAN J, *et al.* A review on pulsed laser preparation of quantum dots in colloids for the optimization of perovskite solar cells: advantages, challenges, and prospects. *Nanomaterials*, 2024, **14**(19): 1550.
- [19] 袁春云. 半导体量子点的合成及性质研究. 吉林: 长春理工大学硕士学位论文, 2016.
- [20] VETCHINNIKOV M P, LIPATIEV A S, SHAKHGILDYAN G Y, *et al.* Direct femtosecond laser-induced formation of CdS quantum dots inside silicate glass. *Optics Letters*, 2018, **43**(11): 2519.
- [21] LI X K, TAN D Z, LIU Y, *et al.* Ultrafast laser direct writing of nanocrystals inside glass and its applications. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, **41**(11): 3781.
- [22] SUN K, TAN D Z, FANG X Y, *et al.* Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass. *Science*, 2022, **375**(6578): 307.
- [23] LI X K, SUN K, WU J J, *et al.* Thermal-triggered phase separation and ion exchange enables photoluminescence tuning of stable mixed-halide perovskite nanocrystals for dynamic display. *Laser & Photonics Reviews*, 2024, **18**(5): 2301244.
- [24] SUN K, LI X K, TAN D Z, *et al.* Pure blue perovskites nanocrystals in glass: ultrafast laser direct writing and bandgap tuning. *Laser & Photonics Reviews*, 2023, **17**(5): 2200902.
- [25] SUN K, TAN D Z, SONG J, *et al.* Highly emissive deep-red perovskite quantum dots in glass: photoinduced thermal engineering and applications. *Advanced Optical Materials*, 2021, **9**(11): 2100094.
- [26] TAN D, ZHANG B, QIU J. Ultrafast laser direct writing in glass: thermal accumulation engineering and applications. *Laser & Photonics Reviews*, 2021, **15**(9): 2000455.
- [27] DAI Y, ZHU B, QIU J R, *et al.* Direct writing three dimensional Ba₂TiSi₂O₈ crystalline pattern in glass with ultrashort pulse laser. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(18): 181109.
- [28] DU X, ZHANG H, CHENG C, *et al.* Space-selective precipitation of ZnO crystals in glass by using high repetition rate femtosecond laser irradiation. *Optics Express*, 2014, **22**(15): 17908.