

# 半导体掺杂玻璃的量子限效应

李磊 席淑珍 张建国

**摘要:** 本文对于不同再结合的半导体带满光学非线性给予了新的解释。报导了自制的半导体掺杂  $CdS_xSe_{1-x}$  非线性光学玻璃。研究了热处理温度和时间对掺杂玻璃微晶直径和光谱特性的影响, 观察了玻璃微晶平均直径在  $35\text{Å}-80\text{Å}$  出现的量子限效应。文中给出了半导体掺杂玻璃微晶尺寸与量子限效应的关系。

## 一、序 言

近年来, 由于光学逻辑和光学图像处理器件方面的应用, 促使科学工作者对激光激发材料进行了许多理论和实践研究。半导体掺杂玻璃有大的非线性 ( $n_2=10^{-14}\text{m}^2/\omega$ ), 几十微微秒 (ps) 的快速响应时间, 室温下操作及材料的低成本等优点<sup>[1]</sup>, 使其在全光学开关、简并四波混频 (DFWM)<sup>[2]</sup>, 光学双稳和光学相位共轭<sup>[3]</sup>等全光学光子器件中有着潜在的用途。由于半导体掺杂玻璃具有所希望的光学非线性, 各国科学工作者进行了相当广泛的研究。研究的焦点集中在半导体掺杂玻璃的非线性来源和量子限效应等方面。目前, P. Roussignol等人借助于 Boltzmann 统计学带满模型, 对掺杂玻璃非线性来源给予了解释<sup>[4]</sup>, 但尚存在一些难以解释和解决的现象和问题。

## 二、半导体的带满非线性

半导体的光学性质由其光学复合介电函数  $\epsilon(\omega)$  来描述。我们认为有立方对称的半导体响应其内部势能  $V^{(2,1)}=V(q, \omega)e^{i(q \cdot r - \omega \cdot t)}$  相当于光波的电子场, 用 Liouville 的线性方程和 Boltzmann 的近似分布, 我们得到了对不同再结合的带满非线性的半导体复合介电函数的公式。

### (1) Shockley-Read 再结合

复合介电函数公式

$$\epsilon_{s-B} = \epsilon_0 - N_2 \cdot \frac{\alpha_0 \cdot I}{1 + I/I_s} + i \cdot \frac{c \cdot \epsilon_0 \cdot n_0}{\omega} \cdot \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} \quad (1)$$

式中的非线性色数系数  $N_2$ , 线性吸收系数  $\alpha_0$ , 饱和强度  $I_s$  分别由下式表达:

$$N_2 = \frac{2 \cdot \tau_R}{3\sqrt{\pi} \cdot \hbar^2 \cdot \omega \cdot \gamma} \left( \frac{ep}{\hbar\omega} \right)^2 \cdot \Gamma^{3/2} \cdot \int_0^\infty \frac{x^{1/2} \cdot (x - \Delta) \cdot e^{-\Gamma \cdot x}}{(\Delta - x)^2 + 1} dx \quad (2)$$

$$\alpha_0 = \frac{\omega}{6\pi^2 \cdot c \cdot n_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar \cdot \gamma} \left( \frac{ep}{\hbar\omega} \right)^2 \cdot \left( \frac{2m_r}{\hbar} \gamma \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} \cdot dx}{(\Delta - x)^2 + 1} \quad (3)$$

$$I_B = \left( \frac{m^* \cdot \bar{K}_B \cdot T}{\pi \cdot \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{\pi \cdot \hbar \cdot \omega}{d_0 \cdot \tau_B \cdot (\sqrt{1 + \Delta^2} - \Delta)^{1/2}} \cdot \left[ \int_0^\infty \frac{x^{1/2} \cdot e^{-\Gamma x}}{(\Delta - x)^2 + 1} dx \right]^{-1} \quad (4)$$

公式中,  $x = \frac{\hbar \cdot k^2}{2m_r \cdot \gamma}$ ,  $\Delta = \frac{\omega - \omega_g}{\gamma}$ ,  $\Gamma = \left( \frac{m_r \cdot \hbar \cdot \gamma}{m^* \cdot K_B \cdot T} \right)$

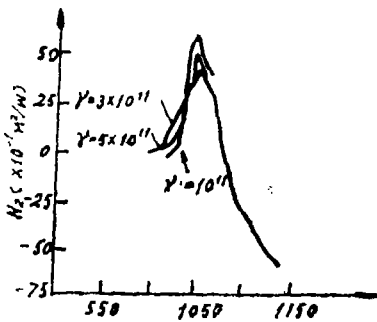
(2) 辐射再结合  
复合介电函数公式

$$\epsilon_B = \epsilon_0 - M_2 \cdot \frac{\alpha_0^{1/2} \cdot I^{1/2}}{1 + (I/I_B)^{1/2}} + i \cdot \frac{c \cdot n_0 \cdot \epsilon_0}{\omega} \cdot \frac{\alpha_0}{1 + 2(I/I_B)^{1/2}} \quad (5)$$

(3) 俄歇再结合  
复合介电函数公式

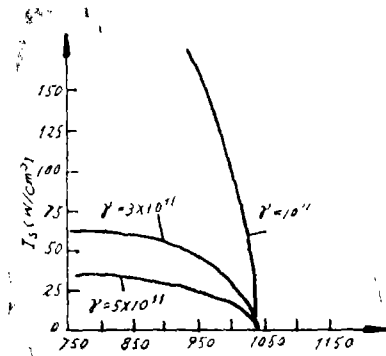
$$\epsilon_A = \epsilon_0 - \theta_2 \cdot \frac{\alpha_0^{1/3} \cdot I^{1/3}}{1 + (I/I_B)^{1/3}} + i \cdot \frac{c \cdot n_0 \cdot \epsilon_0}{\omega} \cdot \frac{\alpha_0}{1 + 3(I/I_B)^{1/3}} \quad (6)$$

可以用 Shockley-Read 再结合来解释带满非线性。当  $I_B \gg I$  时, 半导体出现 Kerr 非线性, 当  $I_B \ll I$  时, 在同样的两能级共振系统出现饱和和吸收线性特性。图 1、图 2、图 3 是对于不同碰撞速率  $\gamma$  而言的非线性折射系数  $N_2$ , 饱和强度  $I_B$  和线性吸收系数  $\alpha_0$ 。图 1、2、3 表明, 当光子能小于  $E_g$  时, 半导体显示大的 Kerr 非线性, 当光子能进一步接近  $E_g$  时, 这种非线性将受到限制。当  $\hbar\omega \geq E_g$  时, 饱和强度变得很小, 半导体仅显示大的吸收非线性。进一



EG = 1031(1/cm) 光子能(1/cm)

图 1 不同  $\gamma$ ,  $N_2$  的光谱

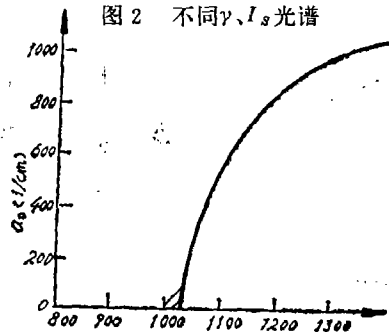


EG = 1031(1/cm) 光子能(1/cm)

图 2 不同  $\gamma$ ,  $I_B$  光谱

步的分析表明, 在带隙下面几个  $K_B$ ,  $T$  的位置上才有比较大的 Kerr 非线性。这个结果和 [5] 的实验结果相一致。

图 2 表明不同的碰撞比率, 饱和强度变化很大。此时, 碰撞速率受温度和杂质的影响。这些使得半导体的带满特性相当大的依从于材料的质量和环境温度。



EG = 1031(1/cm) 光子能(1/cm)

图 3 不同  $\gamma$ ,  $\alpha_0$  的光谱

### 三、半导体掺杂玻璃的光学非线性和量子限效应

实验结果表明, 半导体掺杂  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  玻璃具有大的光学非线性和快的再结合寿命。指出非线性来源于半导体微晶的带满效应<sup>[4]</sup>, 我们用自己的新的带满非线性公式, 从理论上解释了这种大的非线性。把公式 (1) 代入 Maxwell-Garnett 介电函数公式<sup>[4]</sup>, 得出半导体掺杂玻璃的非线性介电函数的真实部分

$$R_e(\Delta\epsilon_o) \approx \frac{g \cdot \epsilon_2^2}{[(R_e \epsilon_{10}) \cdot (1-P) + \epsilon_2 \cdot (2+p)]^2} \cdot \frac{P \cdot N_2 \cdot \alpha_0 \cdot I}{1 + I/I_B}$$

$$\propto N_2 \cdot (P \cdot \alpha_0) \cdot \frac{I}{1 + I/I_B} \quad (7)$$

线性吸收系数

$$\alpha_{oo} = \frac{n_1(\omega)}{n_2(\omega)} \cdot \frac{g \cdot \epsilon_2^2}{(1-P)^2 [(R_e \epsilon_2)^2 + (R_e \epsilon_{10})^2]} (P \cdot \alpha_0) \quad (8)$$

式中,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  和  $\epsilon_3$  是半导体玻璃、复合物的介电函数,  $P$  是微粒浓度。  $N_2$ ,  $\alpha_0$  和  $I_B$  的光谱示于图 1、2、3 中。大的 Kerr 非线性用下面的机理来解释: 非线性折射系数是  $R_e(\Delta\epsilon_o)/I \propto N_2 \cdot (P \alpha_0)$ , 线性吸收系数是  $\alpha_{oo} \propto (P \alpha_0)$ , 光子能进一步接近吸收边缘时,  $N$  和  $\alpha_0$  迅速增加, 但  $P$  可以很小。因此, 有效吸收  $\alpha_{oo}$  总的没变, 材料的微观吸收还很低,  $N_2$  增加, 非线性折射系数  $N_2 \cdot (P \alpha_0)$  大大增加。这就得到了低吸收和大的折射非线性。

半导体掺杂玻璃的线性和非线性光学性质随半导体掺杂玻璃中微晶的直径大小、分布情况和体积分数的控制而变化, 即小的微晶尺寸可以减小弛豫时间, 可增加由这种材料制成的器件的速度<sup>[4]</sup>。

### 四、半导体掺杂玻璃的制备及微晶尺寸的控制

我们自行研制的半导体掺杂玻璃的基玻璃组分为 (wt%):  $\text{SiO}_2$  40—60,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0—10,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0—2,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0—3,  $\text{TiO}_2$  1—10,  $\text{F}$  0—2,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  10—30,  $\text{ZnO}$  10—30, 视情况引入不同比例的  $\text{CdO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Se}$  等。为了控制易挥发化合物的含量, 在工艺上我们采用复盖分步加料法 (另文报道), 大大提高了该类玻璃光谱响应的重复率。玻璃在特殊的陶瓷坩埚中熔化、成型。粗退火后在 430—650°C 温度范围及 6—24 小时的时间区内对玻璃进行热处理。实验表明, 对于同一种样品来说, 同样的热处理时间, 随处理温度的增加, 半导体掺杂玻璃的光谱吸收边缘向低能方向移动。经 Kratky 小角 X 射线衍射证明, 不论是增加处理温度, 还是增加处理时间, 都使得半导体微晶的尺寸变大。这就意味着半导体掺杂玻璃中微晶直径愈小, 带隙愈大, 这与理论分析是一致的<sup>[7]</sup>。图 4 表明玻璃热处理温度增加, 吸收边缘向长波 (低能) 移动, 而玻

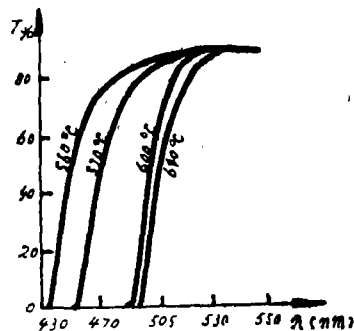


图 4 温度对 SDG 玻璃光谱的影响 (LFB88—23)

璃的x 射线衍射分析表明其微晶平均直径为150 Å—230 Å。图 5 表明微晶直径在35 Å—80 Å 的半导体掺杂玻璃的透过光谱。

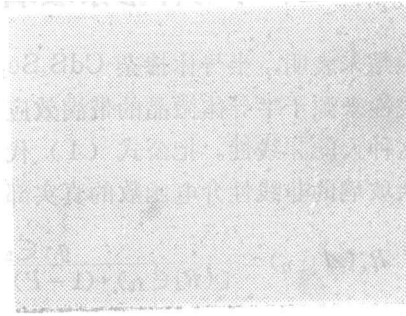
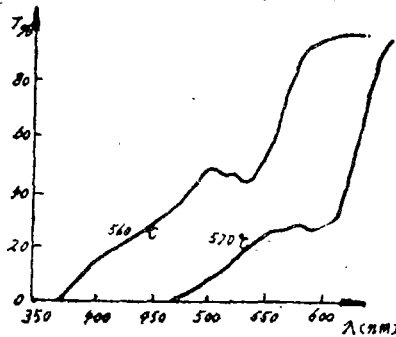


图 5 微晶直径在35 Å—80 Å的SDG玻璃透过光谱

图 6 SDG玻璃中微晶分布的STEM像

由荷兰飞利浦 TEM—400型透射电镜,得到了玻璃中微晶(35 Å—80 Å)分布情况的显微照片,示于图 6 中。根据S.M.Brekhovskikh 等人的观点,该类玻璃中除主要的CdS,Se<sub>1-x</sub>微晶外,还含有Zn,Cd<sub>1-x</sub>S和Zn,Cd<sub>1-x</sub>Se微晶<sup>[8]</sup>。从图 5 我们看到了吸收边缘所呈现的台阶,这可以看做是由半导体掺杂玻璃(SDG)的量子限效应所致。

### 五、结 论

自制了实验用的半导体掺杂 CdS, Se<sub>1-x</sub> 非线性光学玻璃。该类玻璃的微晶平均直径为10—1000 Å。其中平均直径在35 Å—80 Å的半导体掺杂玻璃,光谱响应曲线出现了台阶,反映了半导体掺杂玻璃的量子限效应。本文对带满光学非线性给予了新的解释。在玻璃制备过程中,由于采用了复盖分步加料法这一新型熔制工艺,改善了该类玻璃由于挥发而导致光谱特性重复率低的缺点。

### 参 考 文 献

- [1] S. Iraj Najafi et. al., Appl. Opt., 27 (5) 1988
- [2] G. Assanto. et. al., Electronics Letters, 23 (10) 1987
- [3] K. W. Delong et. al., J. Opt. Soc. Am., B. 6 (7) 1989
- [4] P. Reussignal. et. al., J. Opt. Soc. Am., B. 4 (1) 1987
- [5] D. A. B. Miller. et. al., Phys. Rev. Lett., 47, 1981. p197
- [6] L. Genzel and T. P. Marlin, Surf. Sci., 34, 1973. p33
- [7] L. Banyai and S. W. Koch, Phys. Rev. Lett., 57. 1986. p2722
- [8] S. M. Brekhovskikh, Ficika i Khimiya Stakla, 6 (3) 1980

## Quantum-confined Effect in Semiconductor-doped Glasses

Li Lei Xi Shuzhen Zhang Jianguo

### Abstract

In this paper a new explanation of optical nonlinearity of band-

filling in semiconductors for different recombinations was introduced and a new kind of nonlinear optical glass with  $\text{Cd}_x\text{Se}_{1-x}$  doped semiconductor was reported. The influence of temperature and time of heat-treatment on microcrystal diameter and spectral characteristic was studied. The quantum-confined effect at  $35\text{\AA}$ - $80\text{\AA}$  average diameter were also observed. The relation between the microcrystal size and quantum-confined effect was obtained.