

量子限半导体掺杂玻璃的 非线性光学性质

席淑珍 李 磊 翁兆恒

(应用光学国家重点实验室)

摘要: 成功地制备了微晶平均直径在 $10\sim 45\text{\AA}$ 量子限 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 半导体掺杂非线性光学玻璃。透射电镜观察了微晶结构及形貌特征。用四波混频技术测得玻璃的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = 1 \times 10^{-8}\text{esu}$ 、非线性响应时间为 35psec 。研究了半导体掺杂玻璃光致载流子三维量子限效应、亚带结构、微晶尺寸,以及与带隙能之间的关系。从理论上分析了微晶尺寸、微晶体积占有率与三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 之间的关系。

一、前 言

半导体微晶掺杂玻璃是用于非线性光学的新材料。目前,人们对于 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 半导体掺杂玻璃的光学非线性机理及非线性性能进行了广泛的研究。该类材料的微晶尺寸在几十~几千 \AA ,有 $10^{-7}\sim 10^{-11}\text{esu}$ 大的三阶非线性极化率^[1],载流子衰减时间很短,有Psec级的响应速度^[2],宽的相位匹配和透过范围。在高速开关,光学处理及光计算中有非常广泛的应用前景,对研究三维量子限的物理学有重要意义。目前报导的 $25\sim 40\text{\AA}$ 量子限 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 半导体掺杂玻璃很接近量子点^[3],其非线性归因于带填充效应^[4]。

本文报导了自行研制的量子限 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 半导体掺杂玻璃,其微晶尺寸在 $10\sim 45\text{\AA}$,三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = 1 \times 10^{-8}\text{esu}$,响应速度为 35psec 。用透射电镜观察并研究了量子限 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 半导体掺杂玻璃的微晶结构及形貌特征。讨论了光致载流子三维量子限效应、亚带结构光谱特性、微晶结构与带隙能上关系的以及微晶尺寸、微晶体积占有率与三阶非线性极化率之间的关系。并指出今后的研究方向。

玻璃制备及测试结果

以 CdS 、 CdO 、 ZnS 、 Se 等为原料将少量 Cd 、 S 、 Se 引入 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 ZnO 、 TiO_2 为基质的硅酸盐玻璃中。经熔练、成型、退火后,于 $(450\sim 750)^\circ\text{C}$ 温度范围内进行二次热处理,形成 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 半导体微晶相。通过处理温度和时间严格控制,得到不同微晶结构的半导体掺杂玻璃。采用 8.5nsec YAG调Q激光器进行简并四波混频,测得 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 半导体微晶玻璃的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = 1 \times 10^{-8}\text{esu}$ 。用 8psec 锁模YAG激光器,通过反向传播的简并四波混频法,对前向与后向两光束在样品上引起瞬态光栅的建立和消逝的时间分辨曲线,得到 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 半导体微晶玻璃由泵浦光引起的等离子体复合时间为 35psec 。用美国Lambda9紫外—可见—近红外分光光度计测定的三种玻璃样品的光谱透过曲线示于图1,图中曲线1、2、3为组分相同的玻璃,在相同时间、不同处理温度下得到的光谱特

性曲线，样品厚度0.2mm。其对应的微晶结构观察示于图2，图3，图4中。测试是在EM400透射电子显微镜下进行的，测试条件为100kV，放大倍数为105000×、220000×。

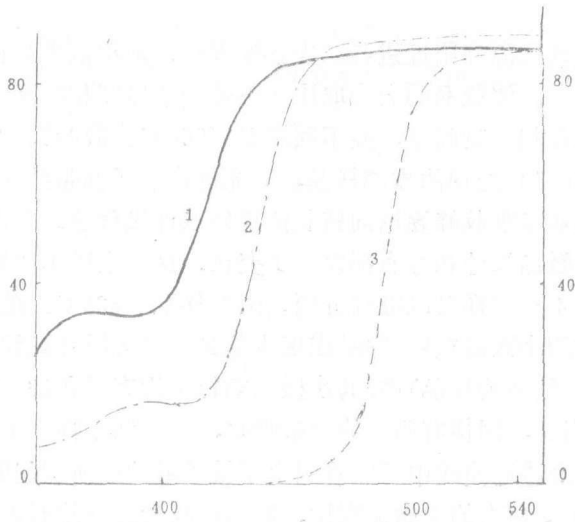


图1 玻璃光谱透过曲线

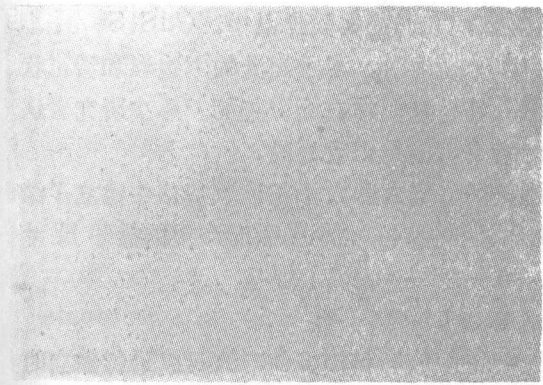


图2 560℃样品的微晶尺寸及分布

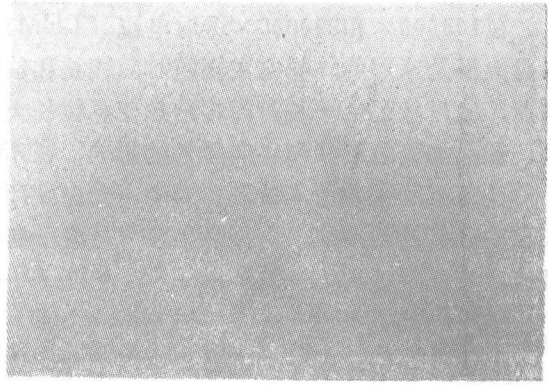


图3 570℃样品的微晶尺寸及分布

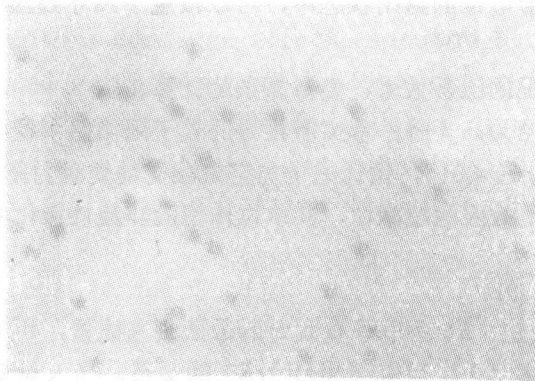


图4 610℃样品的微晶尺寸及分布

二、讨 论

将玻璃样品在软化温度附近进行二次热处理后,由组成半导体的原子和离子再扩散及再凝聚,使生长成微晶。该微晶的大小取决于热处理的温度和时间。图1中曲线1、2、3分别为同一组分的样品在相同时间下,经不同温度(560°C、570°C、610°C)处理后的光谱特性曲线。较低温(560°C)处理的玻璃样品,其光谱出现了亚带结构特征。随着热处理温度的增加,光谱曲线的亚带吸收峰逐渐向较长波段较低能级移动。带的能量和宽度发生了明显的变化,意味着平均微晶尺寸和分布都发生了变化。这从上述不同处理温度样品的透射电镜照片中(图2、3、4)同样可以得到证明。图2样品(560°C)的微晶特点是,大部分为直径在10~20 Å范围的小微晶颗粒,同时出现少数40~50 Å微晶颗粒,这些小微晶颗粒引起了亚带吸收。图3(570°C处理的样品)中,其小微晶颗粒平均直径在10—20 Å范围,同时伴随有极少数80~100 Å颗粒出现,同样有明显的亚带吸收,即当微晶颗粒半径 \leq 激子Bohr半径时,亚带结构出现。在光谱透过曲线中可以看到由于量子限效应所引起的带隙能向高能移动。而图4之样品出现了100 Å左右的大微晶颗粒,亚带吸收光谱合并而成无特征的吸收带。说明该玻璃的光学吸收主要取决于体晶体那样的大颗粒。温度不变,改变处理时间产生的结果与固定时间改变温度产生的结果趋势是一致的。实验结果表明,通过热处理温度和时间的严格控制,可以限制玻璃中半导体微晶的平均直径,导致材料显示大的量子限效应。

在105000 \times 和220000 \times 透射电镜(TEM)下观察,我们的实验样品中,CdS $_x$ Se $_{1-x}$ 小微晶大都是球形的。只有在辐照时间较长和玻璃中掺入杂质时,才看到大的六边形和雪花状结晶,这可能是由于长时间辐照热使晶粒长大或引入其它杂质结晶而引起的。不少研究者认为,微晶的颗粒形状和各向异性的影响,在不远的将来可能是很重要的。

小颗粒的微晶埋入玻璃基质中,光激发产生的电子、空穴和激子在玻璃基质中建立了深能级的三维封闭系统。由微晶半径 R 与激子有效Bohr半径 a_B 的大小关系而产生的量子尺寸效应,有三种情况:

$$(1) R/a_B \leq 2$$

这种情况下,库仑相互作用可以忽略,因此对导带的电子与价带的空穴可以进行独立的量子化处理。

$$(2) R/a_B \geq 4$$

激子是处于无限高的球形电位的封闭状态中,可以按量子尺寸效应处理。

$$(3) 2 \leq R/a_B \leq 4$$

该种情况为上述两种情况的综合效果,要做复杂的计算。

当半导体微晶的激子半径为45 Å时,本文所报导的量子限微晶半径为5~22 Å,那么,粒径与有效Bohr半径之比 $R/a_B < 0.5$,预计电子与空穴独立地受到封闭效应的影响。

显示电子、空穴独立封闭效应的超微粒,其单位体积的非线性极化率 $x^{(3)}$ 由下式给出^[5]

$$x^{(3)} = \frac{3r(p_{cv})^4}{4\pi R^3 \hbar^3 (\omega - \omega_1)^2} \quad (1)$$

式中, p_{cv} 为迁移双极子矩, $\hbar\omega$ 为电子空穴对的最低状态能量, r 为超微粒占总体积的比率,即体积占有率。由式(1)可以看出 $x^{(3)} \propto R^{-3}$ 的关系,当入射光与最低能级产生谐振时,则由于微粒尺寸的减小,使 $x^{(3)}$ 随之增大。这种增大效应,是由于电子、空穴状态离

散化、产生带满效应而引起的。

Jain和Lind实验中测得 $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ 玻璃 $x^{(3)}$ 值为 $1.3 \times 10^{-8} \text{esu}$ ，与块状CdS晶体的 $x^{(3)}$ $3.4 \times 10^{-10} \text{esu}$ 相比约大4倍^[6]。如果考虑到微晶占有的体积比大约为1%的话，那么微晶本身的 $x^{(3)}$ 值要大得多。若是微晶占有玻璃的整个体积之中，那么 $x^{(3)}$ 值与块状晶体的 $x^{(3)}$ 值相比，大约增大400倍。因此，微晶颗粒尺寸、微晶密度及分布状态的深入研究，对于研制大的三阶非线性极化率 $x^{(3)}$ 的玻璃材料是极为重要的。

参 考 文 献

- [1] S. M. Saitiel, Opt. Comm., 77(1), 1990
- [2] L. H. Acioli, Appl. Phys. Lett., 54(20), 1989
- [3] P. Hoyan, J. Opt. Soc. Am., B, 7(3), 1990
- [4] P. Roussignol, J. Opt. Soc. Am., B, 4(1), 1987
- [5] 广岛哲也, 固体物理24, 1989
- [6] R. K. Jain, J. Opt. Soc. Am., 73, 1983

Nonlinear Optical Properties of Quantum Confined Semiconductor-doped Glasses

Xi Shuzhen, Li Lei and Weng Zhaoheng

Abstract

The quantum-confined $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ microcrystallite-doped glasses with 10-45 Å size particles are successfully prepared. Transmission electron microscopy has been used to observe the microcrystallite structure and morphology characteristics in glasses. The third-order nonlinear susceptibility and plasma recombination time of the glass is measured by Four-wave mixing technique. The results showed $x^{(3)} = 1 \times 10^{-8} \text{esu}$, $\tau = 35 \text{psec}$. The dependence of photogenerated carrier 3-dimensional quantum-confined effect, subband structure, microcrystallite size and band gap energy in semiconductor-doped glass are studied. We analyze theoretically the dependence of microcrystallite size, volume occupied ratio and third-order nonlinear susceptibility $x^{(3)}$.