

纳米 GaSb-SiO₂ 复合薄膜的非线性光学特性*

刘发民¹⁾ 王天民¹⁾ 张立德²⁾

¹⁾ 北京航空航天大学理学院材料物理与化学研究中心, 北京 100083)

²⁾ 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

(2001 年 6 月 13 日收到, 2001 年 7 月 12 日收到修改稿)

利用射频磁控共溅射的方法制备出纳米 GaSb-SiO₂ 镶嵌复合薄膜. 用 Cary-5E 分光光度计分析研究了复合薄膜的室温透射光吸收特性. 用 Z 扫描方法测量了复合薄膜在 632.8 nm 处大的双光子吸收系数 $\beta \approx 0.082$ m/W, 非线性折射率 $\gamma \approx 3.76 \times 10^{-9}$ m²/W 及非线性系数 $\chi^{(3)} \approx 7.84 \times 10^{-9}$ esu.

关键词: 纳米 GaSb, 双光子吸收, 光学非线性

PACC: 7865K, 6146, 4265, 8115C

1 引 言

纳米半导体镶嵌在透明介质中显示出较相应块体半导体大得多的三阶非线性系数, 这一研究已得到广大科技工作者的广泛关注¹⁻⁷. Z 扫描方法是测量三阶非线性系数最有效的方法之一, 已用于测量很多材料的三阶非线性系数⁸⁻¹⁰. 余保龙等已用 Z-扫描方法研究了 In₂O₃^[2] 和 PbS^[3] 纳米微粒的非线性光学性质. 肖万能等^[8] 用 Z-扫描方法测量了几种新型 Ru(II) 多吡啶聚合物的三阶非线性系数, 并探讨了其非线性光学性质与分子结构的关系. 锑化镓 (GaSb) 是最重要的 III-V 族半导体之一. 在制备 2—4 μ m 激光器和探测器方面, 作为衬底已引起人们特别的兴趣. GaSb 块体材料及 GaSb/AlSb 超晶格, 已在许多光电子器件中得到广泛应用. 目前, 作者已对纳米 GaSb 颗粒薄膜的制备和物性给出部分报道^[11-13]. 本文主要报道纳米 GaSb-SiO₂ 镶嵌复合薄膜的非线性光学特性, 并分析研究了纳米 GaSb 的双光子吸收机理.

2 实 验

纳米 GaSb-SiO₂ 镶嵌复合薄膜是在 JG-PF3B 高频溅射仪上制备的. 靶材由一块 $\phi 60$ mm \times 3 mm 的石英玻璃和许多 3 mm \times 10 mm 的 GaSb 多晶片复合

而成. 本实验所用基片为 10 mm \times 10 mm \times 1 mm 的载波片. 实验前, 用丙酮、无水乙醇、去离子水等, 及超声波辅助, 对载波片进行清洗. 溅射系统的本底真空为 2×10^{-4} Pa, 通高纯氩气 (Ar 99.999%) 后维持在 3×10^{-1} Pa. 溅射用正高压为 1000 V, 靶与基片间的距离为 5 cm. 用于观察形貌的 NaCl 晶体上的薄膜与玻璃片上的生长条件相同. 将 NaCl 上的薄膜取下, 放在铜网上, 在 JEOL-200CX 透射电子显微镜上观测记录. 用 D/max-rA 旋转阳极超强力 X 射线衍射仪 (XRD) 对纳米 GaSb-SiO₂ 镶嵌复合薄膜的结构作出评价. 所用光源为 Cu K α ($\lambda = 0.15418$ nm), 并采用石墨单色分光器. 实验条件为: 工作电压 40 kV 和束流 100 mA. XRD 结果表明纳米 GaSb 为闪锌矿结构^[11].

复合薄膜的透过光吸收特性是在 Cary-5E 分光光度计测量的. 采用 Z 扫描技术测量了复合薄膜的非线性折射率和非线性吸收系数. Z 扫描技术的原理图可在许多文献^[14-16] 中找到. 高斯型激光束经凸透镜后传播至远场带有一小孔的屏, 被测试样在焦点附近左右移动, 测量位于光轴上有限孔径的透过率 (D_2/D_1) 就会发现透过率与试样在 z 轴位置的关系曲线呈峰谷形状. 一个先谷后峰的曲线对应于具有正的非线性折射率, 即自聚焦 (self-focusing) 介质; 一个先峰后谷的曲线对应于具有负的非线性折射率, 即自散焦 (self-defocusing) 介质. 因此, 通过 Z 扫描曲线的形状可以确定试样的非线性折射率的符

* 国家重点基础研究项目 (973) 和中国博士后科学基金 (批准号: 12938) 资助的课题.

号,通过测量没有观察屏(即开孔)情况的 Z 扫描曲线,可计算出非线性吸收系数.对于同时具有非线性折射率和非线性吸收的介质,在测量时非线性折射率应消除非线性吸收的影响.本实验所用光源为632.8 nm He-Ne 激光器,最大输出功率为100 mW,本次实验用40 mW,透镜焦距为105 mm.

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

TEM, XRD^[11]和 XPS^[12]实验结果证实了纳米GaSb存在于SiO₂介质中.本实验用的复合薄膜为:平均颗粒尺寸为4.5 nm,室温光吸收边为352.3 nm,带隙宽度为3.4 eV,如图1所示.该薄膜的吸收系数随波长的变化曲线如图2所示.

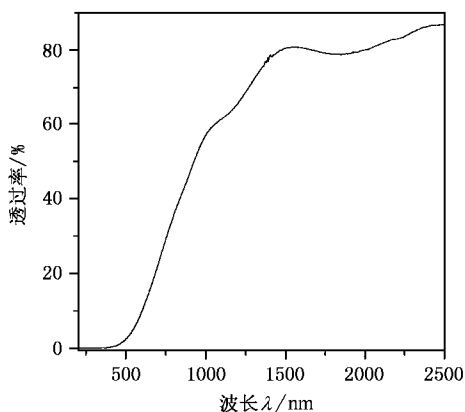


图1 室温透射率随波长的关系

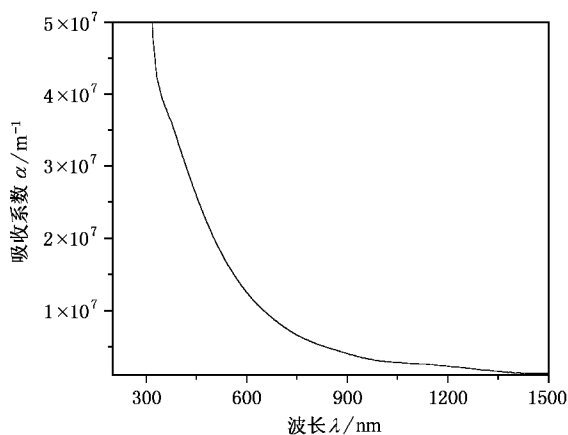


图2 吸收系数随波长的变化曲线

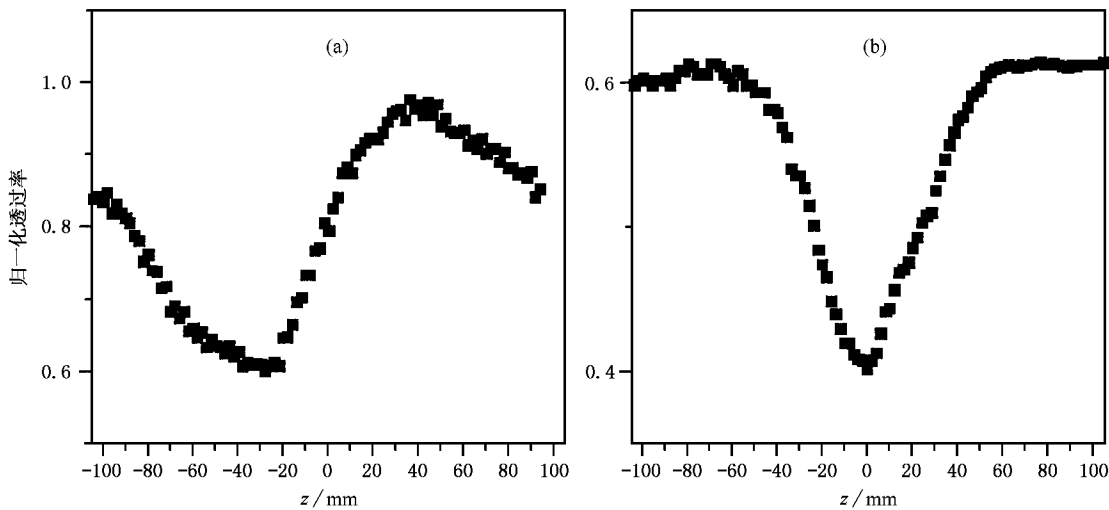
可以看出,波长在350—450 nm范围,薄膜的吸收是线性的.薄膜的线性吸收系数约为 $2.8 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.在632.8 nm附近,薄膜的吸收是非线性的. Z 扫描技术的实验结果如图3所示.图3(a)为有限孔径的 Z 扫描测量曲线;图3(b)为无限孔径的 Z 扫描曲线.所观察的现象是双光子吸收.

3.2 非线性折射率和非线性吸收系数估算

对于三阶非线性介质,光在介质中的折射率定义为

$$n = n_0 + n_2 |E|^2 = n_0 + \gamma I, \quad (1)$$

式中 n_0 为线性折射率, E 为峰值电场强度, I 为介质中的光强, γ 为三阶非线性折射率系数. γ 值可由闭孔 Z 扫描归一化透射率 $T(z)$ - z 关系曲线的峰谷变化值 ΔT_{p-v} 得到.计算公式为^[14]



(a) 闭孔时的实验结果

(b) 开孔时的实验结果

$$\gamma = \frac{\lambda \Delta T_{p-v}}{0.81\pi I_0 L_{\text{eff}}}, \quad (2)$$

式中 λ 为激光波长, I_0 为真空中的光强, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ 为有效试样厚度 (α 为试样的线性吸收系数, L 为试样的厚度).

因此三阶非线性折射率可表示为

$$n_2(\text{esu}) = (c n_0/80\pi)\gamma, \quad (3)$$

式中 c 为光在真空中的传播速度.

非线性介质的吸收系数可表示为 $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$. 其中 β 为非线性吸收系数, β 可由开孔扫描时的归一化透过率 $\pi(z)$ - z 关系曲线估算^[9]

$$\pi(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q(z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad |q(0)| < 1, \quad (4)$$

$$q(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} (1 + (z/z_0)^2), \quad (5)$$

三阶非线性极化系数 $\chi^{(3)}$ 的实部和虚部可由下列关系估算^[14]:

$$\text{Re}\chi^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma, \quad (6)$$

$$\text{Im}\chi^{(3)} = \beta \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega}, \quad (7)$$

式中 n_0 为材料的线性折射率, ϵ_0 为真空中的介电常数, ω 为激光的圆频率.

根据实验结果及上述公式, 可计算出: $\gamma = 3.758 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{W}$, $\beta = 0.0823 \text{ m/W}$, $\chi^{(3)} = 7.84 \times 10^{-9} \text{ esu}$.

3.3 讨论

图 1 给出纳米 GaSb-SiO₂ 复合薄膜的透射吸收光谱. 可以看出光吸收边移到 351 nm (3.54 eV) 波长处. 显然, 相对于体材 GaSb (1.35 μm , 0.7 eV) 有较大的蓝移. 这一现象归功于量子限域效应^[17, 18]. 对 GaSb, 其波尔半径约为 20.05 nm. 颗粒度为 5 nm 左右的 GaSb 粒子处于强限域. 限域作用促使带隙增宽及光吸收边蓝移. 根据有效质量理论, 纳米半导体微粒的带隙改变量为^[11]

$$\Delta E \approx h^2/8\mu R^2 - 1.8e^2/\epsilon R + \text{无穷小项}, \quad (8)$$

式中 h 为普朗克常数, μ 为激子的有效质量, R 为纳米半导体微粒的半径, e 为电子电荷, ϵ 为 GaSb 半导体块体的相对介电常数. 由 (8) 式可估算出 $\Delta E \approx 3.51 \text{ eV}$, 该值略小于实验值, 这是由于 GaSb 的热膨胀系数 ($6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 较氧化硅玻璃的 ($0.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 大一个数量级. 热应力也会引起光吸收边少量的蓝移.

GaSb-SiO₂ 复合薄膜在 632.8 nm 处大的双光子吸收现象可用下述理论解释. 纳米 GaSb 颗粒在强量

子限域的作用下, 带隙由 $E_0 = 0.7 \text{ eV}$ 增宽为 $E_1 = 3.54 \text{ eV}$, 波长为 632.8 nm 的双光子在布里渊区附近的共振跃迁会引起复合薄膜在 632.8 nm 处的双光子吸收现象^[19-21]. 双光子吸收的动态作用过程, 可用 Butcher 等人提出的双能带有效质量模型来描述^[21-23].

$$\chi^{(3)} = \frac{p |f|^4 N (e/m)^4}{12 V \epsilon_0 h^3 \omega^4} \sum_{\text{vabc}} P_{\text{va}} P_{\text{ab}} P_{\text{bc}} P_{\text{cv}} \cdot \left\{ \frac{1}{(\Omega_{\text{av}} - \omega)(\Omega_{\text{bv}} - 2\omega)(\Omega_{\text{cv}} - \omega)} + (\text{无穷小量}) \right\}, \quad (9)$$

上述公式假定光是平面偏振的. (9) 式中 N 是体积中纳米半导体颗粒的数目, ϵ_0 是真空中的介电常数, $h\omega$ 是入射光子的频率, e 是电子电荷, m 是静止质量, P 为动量矩阵元, Ω 为跃迁光子的频率. (9) 式表明: 波长为 632.8 nm (1.96 eV) 的光通过该复合薄膜, 纳米 GaSb 半导体低能态的激子吸收两个光子的能量而跃迁到高态, 这一累积效应的统计结果即双光子吸收现象. (9) 式中 $p |f|^4$ 修正因子适用于纳米半导体颗粒镶嵌在透明介质中形成的复合薄膜, 其中 p 是所用 GaSb-SiO₂ 复合薄膜的中纳米 GaSb 颗粒所占的体积分数 (本实验 $p \approx 0.16$), f 是 Maxwell-Garnett 理论^[22] 的区域场修正值. 但是, 对给定的 GaSb-SiO₂ 复合薄膜, GaSb 颗粒所占的体积分数为常数. 随着薄膜内纳米 GaSb 颗粒体积分数的增加, 透射光吸收边则发生红移, 如图 4 所示. 因此, 不同体积分数的纳米半导体颗粒膜, 其非线性现象明显的波长亦不同. 另外, 薄膜的厚度对光的吸收和非线性

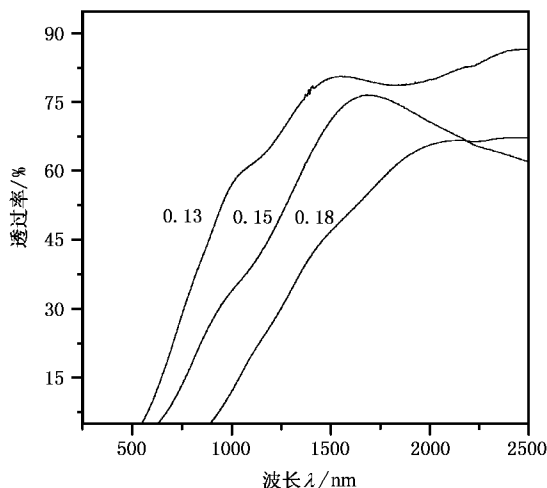


图 4 透射光吸收边随纳米 GaSb 颗粒体积分数的变化关系

光学特性也有一定的影响.

4 结 论

通过射频磁控共溅射的方法制备出纳米 GaSb-SiO₂ 复合薄膜.用 Z 扫描方法对该复合薄膜的三阶

非线性光学特性作了测量.结果表明:该薄膜在 632.8 nm 处具有大的双光子吸收系数 $\beta \approx 0.082$ m/W 非线性折射率 $\gamma \approx 3.76 \times 10^{-9}$ m²/W 及非线性系数 $\chi^{(3)} \approx 7.84 \times 10^{-9}$ esu.该复合薄膜的这些性能,为该复合薄膜在可见光波段作为高速光电子开关的应用提供了有价值的实验数据.

- [1] Wang H *et al* 2001 *Chinese J. Semiconductors* **22** 295 (in Chinese) [汪辉等 2001 半导体学报 **22** 295]
- [2] Yu B L *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 320 (in Chinese) [余保龙等 1999 物理学报 **48** 320]
- [3] Yu B L *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 327 (in Chinese) [余保龙等 2000 物理学报 **49** 327]
- [4] Zheng Z H 1998 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **18** 139 (in Chinese) [郑箬宏等 1998 光谱学与光谱分析 **18** 139]
- [5] Li G H , Wu Y C , Zhang L D 2001 *Chin. Phys.* **10** 148
- [6] Zhu K G , Shi J Z , Shao Q Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2305 (in Chinese) [朱开贵等 2001 物理学报 **49** 2305]
- [7] Li J , Wang L , Huang X F *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 537
- [8] Xiao W N *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1086 (in Chinese) [肖万能等 2000 物理学报 **49** 1086]
- [9] Jia T Q *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 4265 (in Chinese) [贾天卿等 2000 物理学报 **49** 4265]
- [10] Liang Z J *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 252 (in Chinese) [梁志坚等 2000 物理学报 **49** 252]
- [11] Liu F M , Zhang L D 1999 *J. Crystal Growth* **204** 19
- [12] Liu F M , Zhang L D 1999 *Semiconductor Science & Technology* **14** 710
- [13] Liu F M , Jia J H , Zhang L D 2000 *Appl. Phys.* **A70** 457
- [14] Sheid-Bahae M , Said A A , Wei T H *et al* 1990 *J. of Quantum Electronics* **26** 760
- [15] Said A A , Sheik-Bahae M , Hagan D J *et al* 1992 *J. Opt. Soc. Am.* **B9** 405
- [16] Yue L P , He Y Z 1996 *J. Mater. Sci. Lett.* **15** 263
- [17] Brus L 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 2555
- [18] Kayanuma Y 1988 *Phys. Rev.* **B38** 9797
- [19] Hanamura E 1988 *Phys. Rev.* **B37** 1273
- [20] Murayama M , Nakayama T 1997 *Phys. Rev.* **B55** 9628
- [21] Cotter D , Burt M G , Manning R J 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1200
- [22] Butcher P N and Cotter D , *The Elements of Nonlinear Optics* (Cambridge University Press , Cambridge , 1990)
- [23] Hache F , Ricard D and Flytzanis C 1986 *J. Opt. Soc. Am.* **B3** 1647

Nonlinear optical properties of nanocrystalline GaSb-SiO₂ composite film^{*}

Liu Fa-Min¹⁾ Wang Tian-Min¹⁾ Zhang Li-De²⁾

¹⁾Center for Material Physics and Chemistry ,School of Science ,Beijing University of Aeronautics and Astronautics ,Beijing 100083 ,China)

²⁾Institute of Solid State Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Hefei 230031 ,China)

(Received 13 June 2001 ; revised manuscript received 12 July 2001)

ABSTRACT

Nanocrystalline GaSb Particles embedded in SiO₂ films were grown by radio frequency magnetron co-sputtering. The transmission absorption of the composite film was recorded with Cary-5E spectrophotometer at room temperature. The two-photon optical nonlinearities of the GaSb-SiO₂ composite thin films at 632.8 nm were measured by Z-scan method and the results are two-photon absorption coefficient $\beta \approx 0.082$ m/W , nonlinear refractive index $\gamma \approx 3.76 \times 10^{-9}$ m²/W and the nonlinear susceptibility $\chi^{(3)} \approx 7.84 \times 10^{-9}$ esu.

Keywords : GaSb-SiO₂ composite film , two photon absorption , nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$

PACC : 7865K , 6146 , 4265 , 8115C