

# 双光子吸收的 Franz-Keldysh 效应<sup>\*</sup>

崔昊杨<sup>1)†</sup> 李志锋<sup>1)</sup> 李亚军<sup>1)</sup> 刘昭麟<sup>1)</sup> 陈效双<sup>1)</sup> 陆 卫<sup>1)</sup> 叶振华<sup>2)</sup> 胡晓宁<sup>2)</sup> 王 莞<sup>3)</sup>

1) 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

2) 中国科学院上海技术物理研究所功能材料器件中心, 上海 200083)

3) 云南大学工程技术研究院, 昆明 650091)

(2007 年 3 月 14 日收到, 2007 年 4 月 19 日收到修改稿)

从实验上证实  $\text{Hg}_{0.695}\text{Cd}_{0.305}\text{Te}$  光电二极管空间电荷区中存在双光子吸收的 Franz-Keldysh 效应. 利用一个皮秒 Nd:YAG 激光器抽运的光学参量产生器和差频产生器作为激发光源, 测量了入射波长为  $\lambda_0 = 7.92 \mu\text{m}$  的脉冲激光所激发的光响应随入射光强的变化关系. 脉冲光响应峰值强度随入射光强的增大呈现二次幂函数增强趋势. 采用等效 RC 电路模型将脉冲光伏信号峰值与入射光强相关联, 得到空间电荷区中强电场下单光束简并双光子吸收系数. 通过对比空间电荷区内外双光子吸收系数得到强场下双光子吸收系数为零场下的 2.7 倍, 出现双光子吸收系数的场致增强效应. 这表明不仅带间单光子吸收存在 Franz-Keldysh 效应, 双光子吸收过程同样受到 Franz-Keldysh 效应的影响.

关键词: Franz-Keldysh 效应, 碲镉汞, 双光子吸收, 脉冲光伏信号

PACC: 4260K, 4265, 7280E, 7360L

## 1. 引言

光学吸收跃迁是半导体光电器件的设计中所必须考虑的基本因素. 相对于直流电场对半导体材料带间跃迁的单光子吸收系数影响的大量理论和实验报道而言<sup>[1,2]</sup>, 直流电场对双光子吸收系数的影响还只有最近 Garcia 报道的一些理论工作<sup>[3,4]</sup>. 双光子吸收是一种与材料三阶非线性极化率  $\chi$  的虚部相关联的非线性吸收过程<sup>[5-7]</sup>, 因其与单光子吸收的选择定则和吸收特性的差异而广泛应用于光谱学和许多光电器件的制备中<sup>[8-12]</sup>. 具有闪锌矿结构的半导体材料碲镉汞(MCT)具有较窄的直接带隙, 是一种重要的非线性半导体材料, 其能带结构受外电场影响比较显著. 这些特性在非线性光电器件的应用中具有重要地位, 因此有必要考察其双光子吸收在高电场下的特性. 零电场下的双光子吸收性质已经被广泛研究<sup>[13-16]</sup>, 相同入射波长下材料的双光子吸收系数不发生明显变化. 当对半导体材料施加电场时, 其能带将发生倾斜. 电场强度很高时, 价带电子通过

遂穿效应跃迁到导带的概率大大增加, 相当于材料有效能隙相应减小, 在线性吸收光谱上的表现为吸收边出现红移现象, 这种效应称为 Franz-Keldysh 效应(F-K 效应). 通常情况下, F-K 效应是在单光子吸收过程中观测到的, 然而我们从实验上明显观察到强电场也对 MCT 材料双光子吸收产生影响, 说明双光子吸收中同样可以受到 F-K 效应影响. 这同 Garcia<sup>[3]</sup>理论工作所报道的由于 F-K 效应对有效带隙的调制将引起双光子吸收系数随外电场变化的结论相一致. 利用这种复杂的光学现象可定性分析能带结构和区分半导体光学临界点, 并将调制光谱延展至非线性光学领域.

本文从实验上测量了单一波长激发下的 MCT 光电二极管脉冲光电信号同入射光强的关系. 利用简单的 RC 电路模型将光电信号与入射光强相关联, 并在考虑存在杂质和缺陷能级的单光子吸收情况下, 从实验数据中提取出双光子吸收系数. 通过对比 pn 结空间电荷区内外双光子吸收系数的差异, 证实了 F-K 效应对双光子吸收系数产生了影响.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金重点项目(批准号:10234040)和国家重点基础研究发展规划项目(批准号:2004CB619004)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: cuihy@mail.sitp.ac.cn

## 2. 实 验

实验测量的 MCT 光电二极管为分子束外延生长,其结构如图 1 插图所示.组分为 0.305 的 p 型  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  材料生长在以 GaAs 为衬底的 CdTe 缓冲层上.在 p 型表面注入硼离子,形成  $n^+$  型突变  $n^+-p$  结.pn 结的有效面积为  $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ .将器件放置在液氮杜瓦中,温度接近 77 K.

为确定 MCT 的带隙  $E_g$ ,测量了器件的常规光电流谱,如图 1 所示.具体在 IFS-66v 型 Fourier 红外光谱仪上进行测量.光谱仪光源为硅碳棒,用于激发器件光电流信号的光强足够弱,可忽略其产生的双光子吸收激发效应.由图 1 可见,当入射光波长  $\lambda_c$  =  $5.2\text{ }\mu\text{m}$  时,已不存在单光子的带间跃迁吸收.

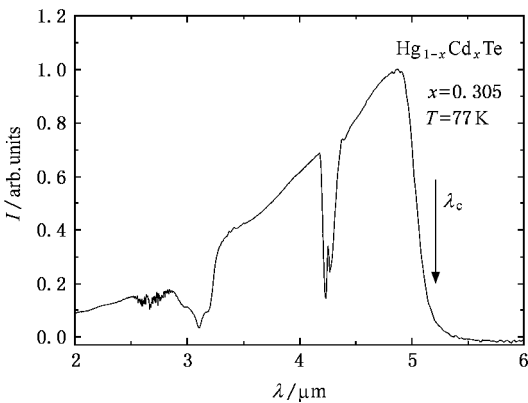


图 1  $\text{Hg}_{0.695}\text{Cd}_{0.305}\text{Te}$  二极管常规光电流谱, $I$  为光电流强度, $\lambda$  为入射波长.插图为  $n^+-p$  型 MCT 光电二极管结构示意图

图 2 为本文采用的实验装置示意图.立陶宛 EKSPLA 公司生产的 PL2143BSS Nd:YAG 激光器对光学参量产生器 (PG401) 差频产生器 (DFG) 进行抽运,形成可调谐脉冲激光系统.脉冲持续时间为 30 ps,重复频率为 10 Hz.输出光束经 ZnSe 分束片分为反射光和透射光,反透能量比  $E_R/E_T = 0.15$ .反射能量由 COHERENT J4-09 能量探头探测,采集到的能量信号送入 Agilent Infiniium 54832B 数字存储示波器中存储记录.由此获得 MCT 光电二极管上的实时辐射能量.透射光透过杜瓦窗口,垂直于器件表面平行于  $z$  轴入射.这种入射方式可尽量减小样品中产生二次谐波分量的影响<sup>[17]</sup>.基于激光脉冲超短持续时间和低重复频率特性,可以保证在下一次脉冲入射前,系统已经由激发态恢复到基态.同时,也可忽略器件上热效应积累的影响.本实验采用激光波

长为  $\lambda_0 = 7.92\text{ }\mu\text{m}$ ,光子能量(0.157 eV)为 MCT 直接带隙(0.258 eV)的 60% 左右.在此激发波长下,进行单光束激发的简并双光子吸收光响应测量.脉冲激光照射二极管导致电路中出现脉冲光电流响应,通过测量电路中负载电阻两端电压降的变化来实现光电信号的探测.信号输入示波器,可获得脉冲光电流信号强度的时间特性.

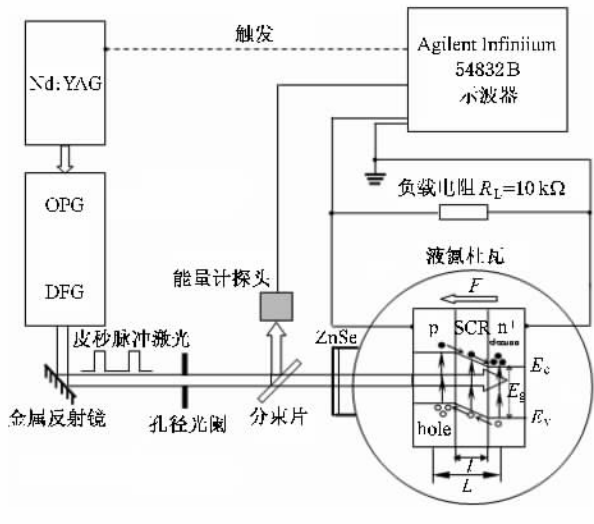


图 2 碲镉汞光电二极管中的双光子脉冲光伏信号激发过程及实验装置图

## 3. 实验结果和讨论

尽管激发光子能量小于  $E_g$ ,MCT 光电二极管 pn 结两端仍产生明显的光伏响应.所测量到的信号呈现快速上升和指数下降行为,如图 3 所示.由图 3 中还可看出,光伏响应信号峰值随入射光强的增加呈增长趋势.忽略 pn 结光生载流子的具体复合机理,图 3 中完整的光伏响应信号可利用光生载流子对 pn 结等效电容的充放电效应来表述<sup>[17]</sup>;pn 结内建电场在空间电荷区形成强电场,导致激发的光生电子-空穴对在空间电荷区中分离.电场方向使光生空穴漂移至 p 区而光生电子漂移至  $n^+$  区,并分别于  $n^+$  和 p 区形成积累,完成对等效结电容的充电,对应于图 3 中光伏信号出现的脉冲上升过程;光生载流子通过负载电阻和等效结电容形成的 RC 电路复合消失,完成 pn 结放电过程,这对应于图 3 中光伏信号出现的指数衰减过程.示波器实时探测的 MCT 光电二极管光电信号随时间的指数衰减过程正是 pn 结所收集光生载流子的湮没过程,光伏响应衰减

时间由电路中等效  $RC$  常数决定. 对衰减过程指数拟合表明, 衰减时间常数不随入射光强发生变化. 测量器件在工作温度和工作频率下的  $C$ - $f$  特性(由 HP4194A 阻抗分析仪得到), 可确定 pn 结等效电容为  $C_T = 17$  pF.

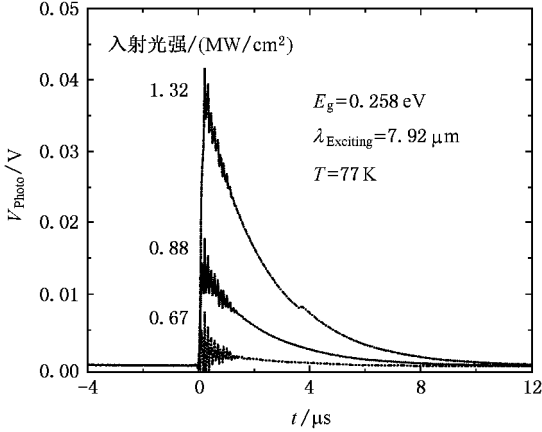


图3 不同入射光强的脉冲激光照射后典型的脉冲光伏信号时间特性 ( $V_{\text{Photo}}$  为光伏信号,  $t$  为时间. 光伏信号来源于负载电阻两端的电压降变化)

重复测量不同入射光强下的脉冲光响应信号, 得到信号峰值随入射光强的变化关系, 结果如图4所示. 可以看到, 在所使用的光强范围内, 信号峰值随入射光强呈增长趋势. 对应于  $\text{Hg}_{0.695}\text{Cd}_{0.305}\text{Te}$  的能带结构, 有  $E_g/2 < \hbar\omega_0 < E_g$ , 因而不存在带间单光子跃迁. 而此时入射光强为  $\text{MW}/\text{cm}^2$  左右, 产生的光响应信号将有可能是双光子吸收过程所导致. 图4插图中 MCT 光电二极管脉冲光伏信号峰值与入射功率在双对数坐标下呈二次幂函数关系, 证明吸收是由双光子<sup>[11]</sup>而不是由三光子或高阶多光子吸收过程决定<sup>[12]</sup>.

利用前文提到的  $RC$  电路模型, 可将 MCT 光电二极管光伏信号峰值与光生载流子电量相关联, 并由此对图4中的实验数据进行拟合获得双光子吸收系数. 光生载流子  $Q_{\text{SCR}}$  集聚所引起的脉冲光伏信号峰值表示为  $\Delta V_p = \frac{Q_{\text{SCR}}}{C_T}$ . 对于 MCT pn 结系统, 光伏信号由单、双光子吸收激发的光生载流子共同贡献决定. 单光子吸收激发的载流子为禁带中少量杂质和缺陷能级束缚的载流子进入导带或价带形成. 忽略介质层中自由载流子吸收, 设光生电子空穴数量相等, 单、双光子吸收激发的载流子浓度由速率方程决定<sup>[18]</sup>:

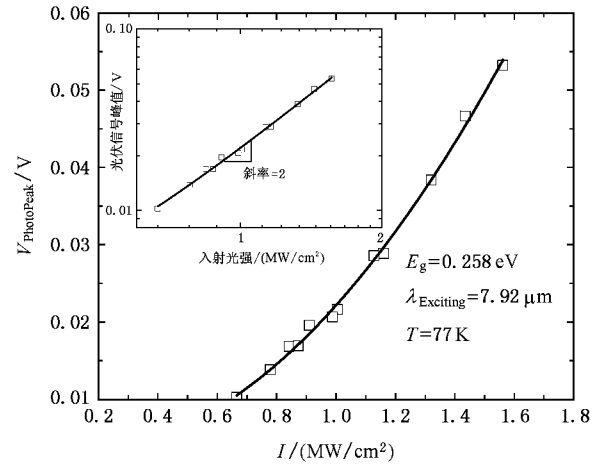


图4 脉冲光伏信号的峰值随入射光强的变化 ( $V_{\text{PhotoPeak}}$  为光响应信号的峰值,  $I$  为入射光强,  $\square$  为实验数据, 实线为利用(4)式对实验数据的拟合. 插图为双对数坐标下光伏信号与光强关系, 线性拟合斜率为2)

$$\frac{d\Delta n}{dt} = D\nabla^2 \Delta n - \frac{\Delta n}{\tau} + \frac{\alpha I}{\hbar\omega} + \frac{\beta I^2}{2\hbar\omega}, \quad (1)$$

其中  $\alpha$  为单光子吸收系数,  $\beta$  为双光子吸收系数. 同单光子带间跃迁吸收发生于器件表面区域不同, 双光子吸收发生在 MCT 材料全部区域. 介质中杂质和非线性吸收对入射光的吸收均很小<sup>[18]</sup>, 因此, 可忽略光强空间分布对光伏信号产生的影响. 光伏信号主要由空间电荷区及其附近一个扩散长度内的光生载流子集聚产生. 为得到积累光生载流子的电量, 在空间上对空间电荷区和空间电荷区外的一个扩散长度进行积分, 而在时间上对脉冲持续时间进行积分. MCT 材料中自由载流子寿命大于 ps 脉冲激发时间, 因此, 在脉冲持续时间内光生载流子带间复合和扩散都可以略去. 因为脉冲激光为方波脉冲, 所以脉冲激光所诱导的光生载流子总电量可表示为

$$Q = qA \int_0^L \int_0^{\Delta t} \frac{d\Delta n}{dt} dt dx, \quad (2)$$

其中  $L$  为

$$L = l + L_h + L_e \quad (3)$$

$q$  为电子的电荷电量,  $A$  为单元器件有效面积,  $\Delta t$  为脉冲持续时间,  $l = \sqrt{\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 V_D}{qN_A}}$  为空间电荷区宽度,  $N_A$  为 p 区的掺杂浓度,  $\epsilon_r$  和  $\epsilon_0$  分别是相对和真空介电函数,  $L_h$  和  $L_e$  分别为  $n^+$  区空穴扩散长度和 p 区电子扩散长度. 由于  $n^+$  区厚度非常薄, 光吸收体积较小, 可忽略其光学吸收所激发的光生非平衡载流子对光伏信号的影响. p 区少子寿命为  $\tau_e = 19$

$\text{ns}^{[19]}$ , 扩散长度  $L_e$  可利用由少子迁移率  $248 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  和爱因斯坦关系  $L_i = \sqrt{\mu_i \frac{k_0 T}{q} \tau_i}$  确定. 考虑到激光照射时间内空间电荷区为强场区而扩散区为零场区, 需将两个区域的双光子吸收系数分离 (2) 式最终可表示为

$$\Delta V_p = \frac{qA}{C_T} \frac{\Delta t}{\hbar\omega} \left[ \alpha I_0 (L_e + l) + \frac{1}{2} \beta_0 I_0^2 L_e + \frac{1}{2} \beta_1 I_0^2 l \right], \quad (4)$$

其中  $\beta_0 = 1.5 \text{ cm/MW}$ , 为利用光电导方法确定的场强近似为零场时 MCT 体材料的双光子吸收系数<sup>[20]</sup>.  $\beta_1$  为 pn 结空间电荷区中双光子吸收系数. pn 结内建电势  $V_D$  通过测量强入射光下的饱和开路光伏信号确定为  $0.3 \text{ V}$ . 根据半导体 pn 结理论, 均匀掺杂的空间电荷区电场强度分布是线性的, 其最高场强为  $F_M = \sqrt{\frac{2qN_A V_D}{\epsilon\epsilon_0}}$ . 作为一个近似, 整个空间电荷区取为均匀电场, 场强为线性最高场强的  $1/2$ , 经过计算其值为  $0.0134 \text{ MV/cm}$ . 利用 (4) 式对图 4 中的实验数据进行拟合, 定出空间电荷区中双光子吸收系数为  $\beta_1 = 4.05 \text{ cm/MW}$ .

直接带隙半导体材料双光子吸收系数可由已有理论模型计算给出. 文献 [20] 所报道的零场下双光子吸收系数的理论计算结果为  $\beta'_0 = 1.2 \text{ cm/MW}$ , 由 Garcia<sup>[3]</sup> 理论模型计算可得场强为  $0.0134 \text{ MV/cm}$  下的双光子吸收系数  $\beta'_1 = 2.5 \text{ cm/MW}$ . 对比空间电荷区内外双光子吸收系数发现:  $\beta_1/\beta_0 = 2.7$ , 而理论计算结果为  $\beta'_1/\beta'_0 = 2.1$ , 两者大致相符.  $\beta_1$  显著大于  $\beta_0$  的现象归结为 MCT pn 结空间电荷区内建电场诱导的 F-K 效应对双光子吸收系数的影响: 强电场导致 MCT 材料能带发生倾斜, F-K 效应的出现致使价带电子通过隧穿进入导带概率增加, 这等效于材料

有效能隙相应减小, 因此强场下光子能量与带隙之比增加. 对双光子吸收过程而言, 当光子能量相对于材料的有效带隙从  $E_g/2$  增加到  $E_g$  过程中, 从价带激发的电子能够找到更多可利用的导带空态<sup>[21]</sup>, 致使双光子吸收系数出现场致增加的现象. 在测试电路中接入电压源, 对 pn 结进一步施加反向偏压发现, 空间电荷区中双光子吸收系数随电场增强呈现增长趋势. 由此可以得出这样的结论: F-K 效应使 pn 结空间电荷区中的  $\beta_1$  大于空间电荷区外的  $\beta_0$ , 对双光子吸收效应起着明确的影响.

## 4. 结 论

本文从实验上测量了 MCT pn 结内建电场诱导的 F-K 效应对其双光子吸收产生的影响. 由 MCT 光电二极管光伏信号峰值和入射光强在双对数坐标下的二次幂函数关系可证实吸收是典型的双光子吸收过程. 采用 pn 结等效 RC 电路模型将光伏信号的峰值与光生载流子相关联, 对实验数据进行拟合提取出空间电荷区中双光子吸收系数为  $4.05 \text{ cm/MW}$ , 是已有的零场下双光子吸收系数  $1.5 \text{ cm/MW}$  的 2.7 倍. 同时, 利用 Garcia<sup>[3]</sup> 和文献 [20] 所报道的理论方法计算出空间电荷区内外的双光子吸收系数分别为  $2.5 \text{ cm/MW}$  和  $1.2 \text{ cm/MW}$ . 对比空间电荷区内外的双光子吸收系数表明双光子吸收系数出现场致增强现象, 归结为双光子吸收的 Franz-Keldysh 效应, 即在电场作用下材料的有效带隙减小, 电子和空穴波函数之间的耦合强度发生改变导致吸收系数增加. 说明不仅带间单光子吸收过程存在 F-K 效应, 双光子吸收过程同样存在 F-K 效应. 本文的讨论对于优化和设计工作在直流电场下的 MCT 非线性光学、光电器件具有一定的指导作用.

- [1] Chakraborty P K, Ghatak K P 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 1075
- [2] Jongthammanurak S, Liu J F, Wada K, Cannon D D, Danielson D T, Pan D, Kimerling L C, Michel J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 161115
- [3] Garcia H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 035212
- [4] Garcia H, Kalyanaraman R 2006 *J. Phys. B* **39** 2737
- [5] Yang G, Chen Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1182 (in Chinese) [杨光、陈正豪 2007 物理学报 **56** 1182]

- [6] Zhu L, Yang W G, Xu L L, Chen D A, Wang W, Cui Y P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 569 (in Chinese) [朱利、杨文革、徐玲玲、陈安定、王文、崔一平 2007 物理学报 **56** 569]
- [7] Jiang J, Fu Y, Li N, Chen X S, Zhen H L, Lu W, Wang M K, Yang X P, Wu G, Fan Y H, Li Y G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3614
- [8] Lami J F, Gilliot P, Hirleimann C 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1632
- [9] Yu B L, Pu H J, Wu X C, Zhang G L, Tang G Q, Chen W J, Zhu

- C S, Gan F X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 320 (in Chinese) [余保龙、卜宏建、吴小春、张桂兰、汤国庆、陈文驹、朱从善、干福熹 1999 物理学报 **48** 320]
- [10] Liu C H, Chen C Y, Ma B K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2022 (in Chinese) [刘翠红、陈传誉、马本坤 2002 物理学报 **51** 2022]
- [11] Jiang J, Li N, Chen G B, Lu W, Wang M K, Yang X P, Wu G, Fan Y H, Li Y G, Yuan X Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1403 (in Chinese) [江俊、李宁、陈贵宾、陆卫、王明凯、杨学平、吴刚、范耀辉、李永贵、袁先漳 2003 物理学报 **52** 1403]
- [12] Kar A K, Mathew J G H, Smith S D 1983 *Appl. Phys. Lett.* **42** 334
- [13] He G S, Bhawalkar J D, Zhao C F 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2433
- [14] Aitchison J S, Oliver M K, Kapon E 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 1305
- [15] Le H Q, Choi H K, Wang C A 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 212
- [16] Liang T K, Tsang H K, Day I E, Drake J, Knights A P, Asghari M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1323
- [17] Miragliotta J, Wickenden D K 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2095
- [18] Bechtel J H, Smith W L 1976 *Phys. Rev. B* **13** 3515
- [19] Souza M E de, Boukerche M, Faurie J P 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 5195
- [20] Seiler D G 1986 *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 2034
- [21] Krishnamurthy S, Nashold K, Sher A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 355

## Franz-Keldysh effect in two-photon absorption<sup>\*</sup>

Cui Hao-Yang<sup>1)†</sup> Li Zhi-Feng<sup>1)</sup> Li Ya-Jun<sup>1)</sup> Liu Zhao-Lin<sup>1)</sup> Chen Xiao-Shuang<sup>1)</sup> Lu Wei<sup>1)</sup>  
Ye Zhen-Hua<sup>2)</sup> Hu Xiao-Ning<sup>2)</sup> Wang Chong<sup>3)</sup>

1) (National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

2) (Device Research Center for Functional Materials, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

3) (Research Institute of Engineering and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

(Received 14 March 2007; revised manuscript received 19 April 2007)

### Abstract

The Franz-Keldysh effect in the two-photon absorption process in the space charge region of an  $\text{Hg}_{0.695}\text{Cd}_{0.305}\text{Te}$  photodiode is demonstrated. By employing as the exciting light source a pulsed laser beam at  $\lambda_0 = 7.92 \mu\text{m}$  from an optical parametric generator and difference frequency generator pumped by a pico-second Nd:YAG laser, the photo-response has been measured as a function of the excitation intensity. The peak intensity of the pulsed photo-response shows a quadratic dependence on the incident intensity. A relationship between the pulsed photo-voltage and the incident optical intensity has been established with an equivalent RC circuit model to derive the degenerate single beam two-photon absorption coefficient. The results show that the two-photon absorption coefficient within the space charge region of the photodiode is about a factor of 2.7 higher than that outside the space charge region, implying an electric field induced enhancement of the two-photon absorption. This indicates that the Franz-Keldysh effect exists not only in the one-photon absorption process but also in the two-photon absorption process.

**Keywords:** Franz-Keldysh effect,  $\text{HgCdTe}$ , two-photon absorption, pulsed photo-response

**PACC:** 4260K, 4265, 7280E, 7360L

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10234040) and the State Key Program for Basic Research of China (Grant No. 2004CB619004).

<sup>†</sup> E-mail: cuihy@mail.sitp.ac.cn