

# ZnSe 薄膜的激子光学非线性<sup>\*</sup>

张希清

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

范希武 陈一民 吕有明 郑著宏

(中国科学院长春物理研究所激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

(1996 年 7 月 25 日收到; 1996 年 11 月 11 日收到修改稿)

提出了用透射光谱方法测量非线性吸收系数和非线性折射率与波长的关系, 理论分析结果表明这两个参数可由线性和非线性透射光谱以及调谐染料激光线型得到. 用该方法研究了 ZnSe 薄膜在 77 K 和室温两种温度下的光学非线性, 得到了这两个温度下的非线性吸收系数和非线性折射率与波长的关系, 这一结果与其他方法得到的结果相符合.

PACC: 4265; 7280E

## 1 引 言

光通讯、光学信息处理以及光学计算机的研究越来越受到人们的重视. 在这些领域中需用调制器、光双稳开关等一系列光学非线性器件, 这些器件的设计、研制和开发都需获得材料的非线性折射率大小以及非线性折射率的波长范围等参数. 而且这些参数的测量也是研究介质光学非线性效应的重要手段. 然而, 对薄膜以及强的共振吸收区的非线性折射率的测量尚不完善.

目前, 测量非线性折射率已有很多方法, 例如非线性干涉法<sup>[1]</sup>、近简并三波混频<sup>[2]</sup>、自衍射<sup>[3]</sup>、椭圆偏振<sup>[4]</sup>以及光束畸变<sup>[5]</sup>的测量等, 前四种方法是利用非线性干涉原理, 测量灵敏度高, 但不能得到非线性折射率的正负, 并且测量仪器也较复杂; 最后一种方法较简单, 能得到非线性折射率及其正负, 但需要对光束在非线性介质中的传播过程进行详细的分析, 测量灵敏度也不如前四种高. 最常用的有以下三种方法, 一种是抽运探测方法<sup>[6]</sup>, 这种方法所用仪器较简单, 但两个脉冲之间不能有延迟时间, 而且得到的是特征波长激发下的非线性吸收和非线性折射率的变化. 而不是非线性吸收系数和非线性折射率, 因此得到的数值无法比较大小. 另一种方法是简并四波混频<sup>[7]</sup>, 灵敏度较高, 但测量仪器较复杂, 需要两个较准确的延迟器使三束光没有时间延迟, 这一点很严格, 更重要的是较难得到理论上要求的三束光强和三束光交于样品的厚度. 第三种是 Z 扫描方法<sup>[8]</sup>, 这种方法仪器简单, 能得到非线性折射率的大小和正负, 但需严格单一模 TEM<sub>00</sub> 高斯光束, 而

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金、中国博士后基金、上海市博士后基金、中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室基金资助的课题.

要求很小的孔,且要求在光轴上,实际应特别注意在大的非线性吸收区测量误差较大.以上方法各有利弊.这些方法一般都是要求样品厚度在毫米数量级下测量,非线性效应与样品的厚度成正比.因此这些方法对薄膜材料测量较为困难,而且在共振吸收区测量更为困难.针对上述测量技术的缺点,我们提出了用透射光谱测量非线性吸收系数和非线性折射率的新方法,它克服了上述弱点.这种方法是根据非线性吸收系数作为波长的函数可由线性和非线性透射光谱得到,非线性折射率可用 K-K 关系由非线性吸收系数计算而得.

## 2 理 论

在三阶非线性吸收过程的小信号区域内,材料的吸收系数与激发光强的关系可表示<sup>[10]</sup>为

$$\begin{aligned}\alpha(\lambda) &= \alpha_0(\lambda) + \Delta\alpha(\lambda) \\ &= \alpha_0(\lambda) + \beta(\lambda) I(\lambda),\end{aligned}\quad (1)$$

式中  $\alpha_0(\lambda)$  为线性吸收系数,  $\beta(\lambda)$  为非线性吸收系数,  $I(\lambda)$  为激发光强,  $\lambda$  为激发波长.

光通过样品后,其线性透射光强可表示为

$$I_L(\lambda) = \frac{1}{c} [1 - R(\lambda)]^2 I(\lambda) \exp[-\alpha_0(\lambda) L], \quad (2)$$

式中  $c$  为非线性激发光强与线性激发光强之比,  $(1/c) I(\lambda)$  为线性激发光强,  $L$  为样品的厚度,  $R(\lambda)$  为材料的强度反射率.

强光通过样品后其非线性透射光强

$$I_N(\lambda) = [1 - R(\lambda)]^2 I(\lambda) \exp[-\alpha_0(\lambda) L - \beta(\lambda) I(\lambda) L]. \quad (3)$$

由(2)和(3)式,我们得到材料的非线性强度透射率  $T_N(\lambda)$  与线性强度透射率  $T_L(\lambda)$  之比

$$\eta(\lambda) = \frac{T_N(\lambda)}{T_L(\lambda)} = \frac{I_N(\lambda)}{c I_L(\lambda)} = \exp[-\beta(\lambda) I(\lambda) L]. \quad (4)$$

由(4)式得到介质的非线性吸收系数

$$\beta(\lambda) = -\frac{\ln \eta(\lambda)}{I(\lambda) L}. \quad (5)$$

在三阶非线性小信号区域内,材料的折射率与激发光强的关系可表示为<sup>[10]</sup>

$$n(\lambda) = n_0(\lambda) + \Delta n(\lambda) = n_0(\lambda) + \gamma(\lambda) I(\lambda), \quad (6)$$

式中  $n_0(\lambda)$  为线性折射率,  $\gamma(\lambda)$  为非线性折射率.

已知线性折射率与线性吸收系数满足 Kramers-Kronig 关系,

$$n_0(\lambda) = \frac{\lambda^2}{2\pi^2} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\alpha_0(\lambda')}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda', \quad (7)$$

式中  $\mathcal{P}$  表示主值积分.(7)式表明若知道材料全波段的线性吸收系数,由该式即可得到材料全波段的线性折射率.实际上,得到全波段的线性吸收系数是很难的,因此用这种方法得到全波段的线性折射率也比较困难,所以一般不用这种方法获得折射率.

非线性折射率变化与非线性吸收系数变化满足如下关系<sup>[12]</sup>:

$$\Delta n(\lambda) = \frac{\lambda^2}{2\pi^2} P \int_0^\infty \frac{\Delta \alpha(\lambda')}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda'. \quad (8)$$

将(1), (5)和(6)式代入(8)式得到非线性折射率

$$\gamma(\lambda) = - \frac{\lambda^2}{2\pi^2 I(\lambda) L} P \int_0^\infty \frac{\ln \eta(\lambda')}{\lambda^2 - \lambda'^2} d\lambda'. \quad (9)$$

很多材料的非线性吸收系数只在某一有限波长范围内较大, 其他波段很小, 因此上式变为在有限波长范围内积分. 由非线性透射光谱利用(5)和(9)式可容易地求得非线性吸收系数和非线性折射率.

综上所述, 据(5), (9)式, 非线性吸收系数和非线性折射率可由线性和非线性透射光谱以及染料激光线型得到. 虽然这种方法是一种间接的方法, 但它可以简单的仪器得到较为准确的非线性折射率和非线性吸收系数, 特别是它能同时得到较大波长范围的非线性吸收系数和非线性折射率. 也能容易地得到薄膜材料以及强的吸收区的光学非线性.

### 3 实验结果和讨论

ZnSe 薄膜是用金属有机物化学汽相沉积法生长在不透明的 GaAs 衬底上, 薄膜厚度大约为  $0.8 \mu\text{m}$ . 为了做透射光谱, 用 NaOH 或 KOH 水溶液电解腐蚀掉不透明的 GaAs 衬底, 使之成透光窗口, 然后短时间放在  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}=20:1$  中进行抛光, 这样可得到表面光滑透明的 ZnSe 单晶膜. 后面在 77 K 和室温下用透射光谱方法测量 ZnSe 薄膜的光学非线性都是用该样品得到的. 用氮分子激光器抽运染料激光器, 染料激光器输出脉冲宽度为 6 ns、重复频率为 10 Hz 的激光, 染料激光通过样品后, 送入光电倍增管和 Boxcar 4400 及微机系统进行数据记录和处理.

#### 3.1 77 K 下 ZnSe 薄膜的激子光学非线性

在 77 K 下测得 ZnSe 薄膜的线性和非线性透射光谱如图 1 所示, 图中曲线 1 是线性透射光谱, 它是在非常低的激发光强下得到的, 在波长大约为  $445.2 \text{ nm}$  附近出现了激子吸收峰. 曲线 2 和曲线 3 分别为不同激发光强下的非线性透射光谱, 当激发光强增加时, 激子吸收峰出现饱和、轻微的宽化及吸收峰蓝移. 当激发光强继续增加时, 激子吸收峰逐渐消失. 结果表明非线性机理可能主要是由载流子库仑屏蔽<sup>[11]</sup>引起的. 热效应和带隙重整化的特征是吸收边的红移而带填充引起吸收边的蓝移. 由于在实验中没有观测到带边有明显的移动, 因此排除了热效应、带填充和带隙重整化的非线性的可能. 而在 GaAs 中主要是由于屏蔽和带填充<sup>[9]</sup>, ZnSe 中激子半径为  $5.1 \text{ nm}$ , 激子束缚能为  $20 \text{ meV}$ , 而 GaAs 中激子半径为  $16 \text{ nm}$ , 激子束缚能为  $4.2 \text{ meV}$ . ZnSe 的激子束缚能比 GaAs 的大得多, 因而 ZnSe 中的激子不如 GaAs 中的易离化, 这是宽禁带半导体非线性机理起源于激子的一个重要原因. 在 ZnSe 中, 增加激发光强产生电子、空穴的同时也形成激子, 因而激子与载流子的相互作用增强, 使激子离化, 即激子会由于大量电子、空穴的库仑相互作用使得电子、空穴间库仑场受到屏蔽, 使离化激子数目相对减少, 出现激子饱和吸收.

由(5)式并依据图 1, 我们得到非线性吸收系数与波长的关系如图 2 所示, 由图 2 可以看出, 非线性吸收系数在波长为 445.1 和 443.1 nm 附近出现两个峰, 前者出现饱和吸收, 而后者出现增强吸收, 最大非线性吸收波长为 445.1 nm.

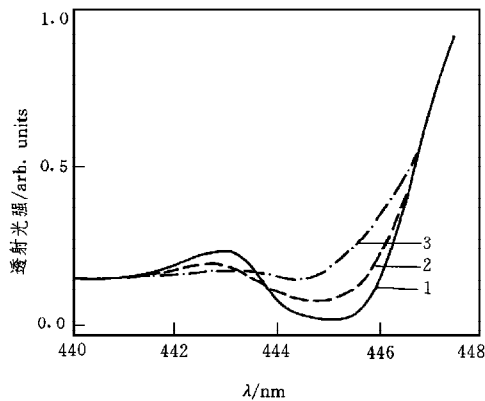


图 1 在 77 K 及不同入射光强下 ZnSe 薄膜的透射光谱 曲线 1 对应非常低的入射光强, 曲线 2、曲线 3 分别对应 7, 25 kW/cm<sup>2</sup> 的入射光强 (445 nm)

由(9)式并据图 2 经积分得到非线性折射率与波长的关系如图 3 所示, 从中可以看出, 非线性折射率在  $\lambda = 443.8$  nm 和  $\lambda = 445.9$  nm 附近出现两个极值, 最大非线性折射率出现在波长 443.8 nm 处. 这一结果与 Peyghambarian<sup>[6]</sup>得到的结果类似.

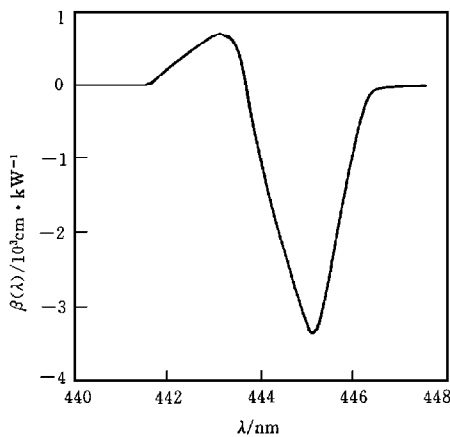


图 2 77 K 下 ZnSe 薄膜的非线性吸收系数与波长的关系

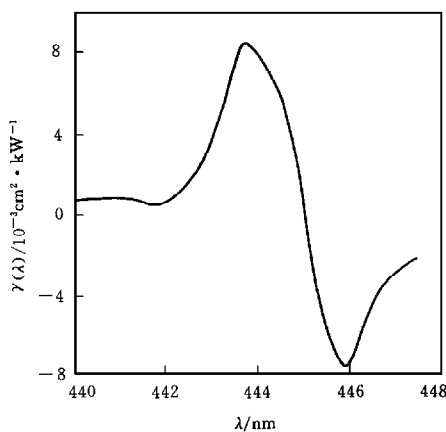


图 3 77 K 下 ZnSe 薄膜的非线性折射率与波长的关系

### 3.2 室温下 ZnSe 薄膜的光学非线性

在室温下测得 ZnSe 薄膜的线性和非线性透射光谱如图 4 所示, 图中曲线 1 是线性透射光谱, 没有观测到吸收峰只是看到带边, 其吸收边顶点波长大约在 459.2 nm. 没有观测

到激子吸收峰是由于  $\text{ZnSe}$  体材料的激子束缚能为  $20 \text{ meV}$ , 声子作用使体材料中的激子离化以及激子的屏蔽效应所致. 曲线 2 和曲线 3 分别为不同激发密度下的非线性透射光谱. 室温下激子共振吸收宽化是由于与声子相互作用的结果. 当激发光强增加时, 一些碰撞宽化(如激子与声子等)使激子被屏蔽, 认为主要非线性机理是激子屏蔽以及与密度有关的宽化<sup>[6]</sup>引起的.

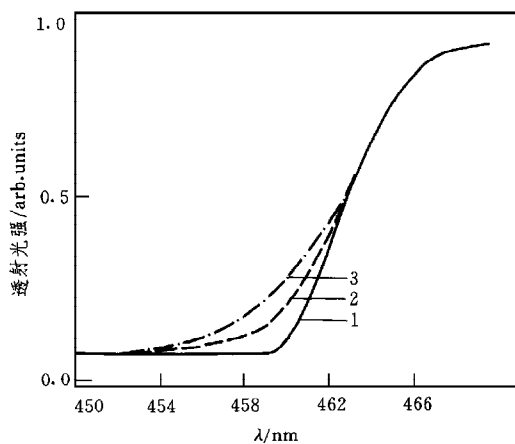


图 4 在室温及不同入射光强下  $\text{ZnSe}$  薄膜的透射光谱 曲线 1 对应非常低的入射光强, 曲线 2、曲线 3 分别对应  $30, 70 \text{ kW/cm}^2$  的入射光强(458 nm)

由(5)式并依据图 4 经计算得到非线性吸收系数与波长的关系如图 5 所示, 从中可以看出, 非线性吸收系数在波长大约为  $459.3 \text{ nm}$  附近出现峰值. 由(9)式并据图 5 经计算得到非线性折射率与波长的关系如图 6 所示, 由图 6 可以看出非线性折射率在波长为  $461$  和  $454.9 \text{ nm}$  附近出现两个极值, 非线性折射率前者为负, 后者为正, 最大非线性折射率波长为  $461 \text{ nm}$ . 这一结果与 Deyghambarian<sup>[6]</sup>得到的曲线形状、峰值位置、正负和数值大小等都相符.

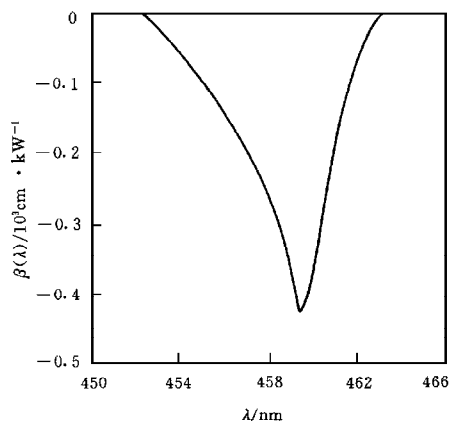


图 5 室温下  $\text{ZnSe}$  薄膜的非线性吸收系数与波长的关系

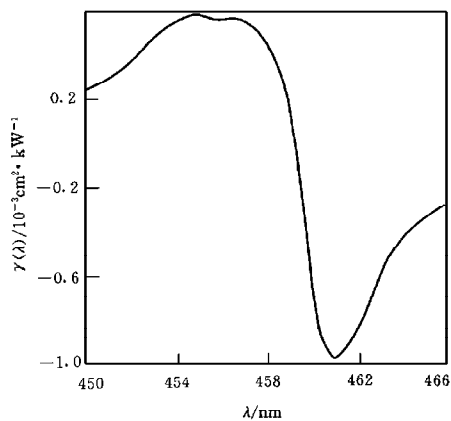


图 6 室温下  $\text{ZnSe}$  薄膜的非线性折射率与波长的关系

比较图 2 与图 5 以及图 3 与图 6, 我们可以看出, 在 77 K 与室温下的 ZnSe 薄膜的非线性吸收系数与非线性折射率比较, 除了波长变化之外, 77 K 下的非线性吸收系数和非线性折射率比室温的大。

## 4 结 论

本文提出了一种简单、高灵敏度的透射光谱方法用于测量非线性吸收系数和非线性折射率, 理论分析结果表明, 这两个参数可由线性和非线性透射光谱以及调谐染料激光线型得到。解决了薄膜材料以及材料的强吸收区域内的光学非线性测量的困难。这种方法与其他方法相比有许多优点: 实验仪器简单; 不仅适用于较厚的材料, 而且也适用于薄膜材料; 不仅能对材料的较弱吸收区域进行测量, 而且对材料的强吸收区域也能进行测量; 可很容易地在较大波长范围内同时得到非线性吸收系数和非线性折射率的大小及其正负。

用透射光谱方法研究了 ZnSe 薄膜在 77 K 和室温下的光学非线性。在 77 K 下观察到了该样品的激子吸收峰, 在室温下没有观测到激子吸收峰。得到了这两个温度下的非线性吸收系数和非线性折射率与波长的关系, 这一结果与其他方法得到的结果相符合。结果表明 77 K 下光学非线性机理主要是由库仑相互作用屏蔽引起的, 室温下光学非线性机理主要是由激子屏蔽以及与密度有关的宽化引起的。

- [1] M. J. Weber, C. Y. She and R. L. Carman, *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-11**(1975), 259.
- [2] R. Adair, L. L. Chase and S. A. Payne, *J. Opt. Soc. Am.*, **B4**(1987), 875.
- [3] P. Yech, *J. Opt. Soc. Am.*, **B3**(1986), 747.
- [4] A. Owyong, *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-9**(1973), 1064.
- [5] W. E. Williams, M. J. Soileau and E. W. Van Stryland, *Opt. Commun.*, **50**(1984), 256.
- [6] N. Peyghambarian, S. H. Park, S. W. Koch *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 182.
- [7] S. F. Friberg, *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-23**(1987), 2089.
- [8] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei *et al.*, *IEEE J. Quant. Electron.*, **26**(1990), 760.
- [9] Y. H. Lee, A. Chavez-Pirson, S. W. Koch *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986), 2446.
- [10] J. Khurgin, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 4056.
- [11] D. R. Anderson, L. A. Kolodziejski, R. J. Gunshor *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 1559.
- [12] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics* (W. A. Benjamin, New York, 1977), p. 45.

# EXCITONIC OPTICAL NONLINEARITIES FOR ZnSe THIN FILM

ZHANG XI-QING

(*State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

FAN XI-WU CHEN YI-MIN 阚 YOU-MING ZHENG ZHU-HONG

(*Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021*)

(Received 25 July 1996; revised manuscript received 11 November 1996)

## ABSTRACT

We present a simple, but highly sensitive, method for obtaining both the sign and magnitude of the nonlinear refractive index and the nonlinear absorption coefficient as a function of wavelength. It is shown theoretically that these parameters can be easily obtained from the linear and nonlinear transmission spectra of the medium as well as the laser intensity distribution on the frequency. This technique is demonstrated for ZnSe thin film at 77 K and room temperature.

PACC: 4265; 7280E