

文章编号: 0258-7025(2001)08-0739-04

# 非对称耦合量子阱的二次谐波产生与 量子阱参数关系研究\*

姜永强<sup>1</sup> 王文军<sup>1,2</sup> 陆兴泽<sup>1</sup> 徐建华<sup>1</sup> 刘 秀<sup>1</sup> 王恭明<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 复旦大学物理系三束材料改性国家重点实验室 上海 200433; <sup>2</sup> 聊城师范学院物理系 聊城 252059)

**摘要** 采用反射式二次谐波产生(SHG)方法对非对称 II-VI 族耦合量子阱  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  的非线性光学特性进行了研究。非中心对称性和阱间耦合效应在很大程度上增强了材料的非线性效应。发现在入射光和反射光均为  $p$  偏振,以及入射光和反射光分别为  $s$  偏振和  $p$  偏振两种情况下,SHG 信号都随 Cd 含量  $x$  的增大而减小。与 ZnSe 基体材料相比,非对称耦合量子阱(ACQW)在可见光波段的 SHG 信号增强一个量级以上。同时发现 SHG 信号随入射光偏振角的变化而周期性地变化。

**关键词** 非对称量子阱,二次谐波产生,阱间耦合

中图分类号 O 437.1 文献标识码 A

## Relation between the Second-harmonic Intensity and Structural Parameters in Asymmetric Coupled Quantum Wells

JIANG Yong-qiang<sup>1</sup> WANG Wen-jun<sup>1,2</sup> LU Xing-ze<sup>1</sup>  
XU Jian-hua<sup>1</sup> LIU Xiu<sup>1</sup> WANG Gong-ming<sup>1</sup>

<sup>1</sup>State Key Joint Lab for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,  
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433  
<sup>2</sup>Department of Physics, Liaocheng Tercher's University, Liaocheng 252059

**Abstract** The nonlinear optical characteristics in asymmetric coupled  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  quantum wells have been investigated by using the reflective second harmonic generation (SHG) measurement technique. It is found that the SHG signal is enhanced in the interwell coupling, and the SHG intensity decreases with increasing  $x$ . The dependence of the SHG intensity ( $p$ -in/ $p$ -out,  $p$ -in/ $s$ -out) in the asymmetric coupled quantum wells on the incident polarization angle is also observed.

**Key words** asymmetric quantum wells, second harmonic generation, interwell coupling effects

## 1 引 言

半导体超晶格量子阱材料的量子局域效应,使其具有与基体材料明显不同的光学与非线性光学特性,特别是对于非对称量子阱(AQW)材料而言,由于打破了原有的对称性,因而显示出非常大的二阶非线性光学特性。II-VI 族半导体化合物具有直接能隙,禁带宽度对应的光谱范围可以从红外到紫外,

在光电子器件的研究中具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。尤其是在蓝绿激光器的研制中,以 ZnSe 为基体的材料具有很大的潜力。特别是 90 年代,以氮为掺杂源成功地实验了 ZnSe 的  $p$  型掺杂<sup>[2]</sup>,在以 ZnCdSe/ZnSe 为激活层的量子阱中也第一次观察到受激发射过程<sup>[3]</sup>,这些突破很快导致了第一个以 ZnSe 为基体的激光二级管的出现<sup>[1]</sup>,ZnSe 基蓝绿激光器在光数据存储方面有很好的应用前景。

与 III-V 族量子阱相比<sup>[4,5]</sup>,宽禁带 II-VI 族量子阱材料中的激子具有更大的束缚能和更小的玻尔半径,相对更加稳定,特别是轻重空穴激子的共振增强效应,使得在没有准相位匹配的情况下,获得比 III

\* 国家自然科学基金(批准号:69978004)和重点基金(19834030)资助课题。

收稿日期:2000-05-24;收到修改稿日期:2000-07-05

V族更大的二阶非线性系数,有可能在可见光波段具备更大的应用前景,因而日益受到人们的重视。

本文报道了非对称 II-VI 族耦合量子阱  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  在可见光波段的 SHG 特性。比较不同量子阱参数的 SHG 信号,发现非对称耦合量子阱 (ACQW) 的 SHG 信号随着阱间耦合的增强而增强;在入射光和反射光均为  $p$  偏振 ( $p$ -in/ $p$ -out), 以及入射光和反射光分别为  $s$  偏振和  $p$  偏振 ( $s$ -in/ $p$ -out) 两种情况下,研究了 SHG 信号强度  $I_{pp}$  和  $I_{sp}$  随着 Cd 含量  $x$  的变化关系,得出 Cd 含量对二阶非线性系数的影响。同时对 SHG 随入射光偏振角的变化关系进行了研究。

## 2 实 验

本实验所用量子阱样品是采用分子束外延技术生长的,我们制备了 4 块非对称耦合单量子阱 (ACSQW) (编号# 1~ 4), 2 块非对称耦合多量子阱 (ACMQW) (编号# 5, 6) 和 1 块 ZnSe 基体材料 (编号# 7), 共 7 块样品。每块 ACQW 样品均在 GaAs (100)  $n$  型基片上,首先生长一层 500 nm 厚 ZnSe 缓冲层,然后连续生长 ACSQW 或 ACMQW,最后再覆盖 60 nm 厚的 ZnSe 覆盖层。每块 ACSQW 包括两个  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  阱 (厚度  $L_1$  和  $L_2, L_1 \neq L_2$ ) 和阱间势垒层 ZnSe (厚度  $B$ ), 而每块 ACMQW 是由 10 对相同的 ACSQW 组成,每对之间用 ZnSe (厚度  $E$ ) 隔开,如图 1 (b) 所示。在相同条件下,我们在另一块 GaAs (100)  $n$  型衬底上生长一层 500 nm 厚 ZnSe 作为基片样品与量子阱样品进行比较。

反射式 SHG 测量装置如图 1 (a) 所示,  $p$  偏振的 1.064  $\mu m$  的基频光束来自主被动锁模 Nd: YAG 激光器,脉冲宽度为 35 ps,脉冲重复频率为 10 Hz,单脉冲能量约为 1.5 mJ,一对格兰棱镜和半波片分别用于控制光强和入射光的偏振态。二次谐波信号用光电倍增管探测后通过 Boxcar 平均积分器输入到计算机上进行处理。 $Z$  切割石英晶体作为比较基准,以消除由于激光功率波动引起的测量误差。样品放在一个可以绕其法线方向旋转的转盘上,以改变样品的旋转方位角,本实验中固定基频光的入射角  $\theta = 45^\circ$ ,照射到样品上的光斑直径约为 1 mm,且在样品旋转时入射的区域保持不变。旋转方位角  $\phi$  是基片 GaAs [110] 方向与  $y$  轴的夹角,如图 1 (c) 所示。

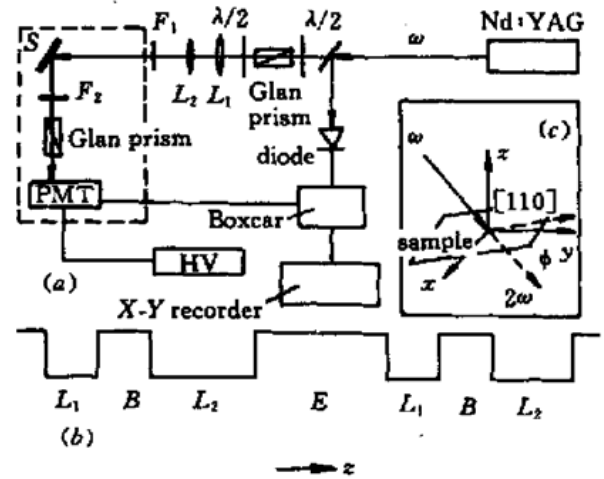


图 1 测量二次谐波的实验装置 (a) 及量子阱结构 (b)

Fig. 1 SHG experimental setup (a) and structure of quantum wells (b)

## 3 结果与讨论

### 3.1 $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$ 耦合量子阱二阶非线性的理论分析

ZnSe 晶格结构是闪锌矿 (Zincblende) 结构, CdSe 的稳定结构是纤锌矿 (Wurtzite) 结构。当 Cd 的组份增加时,三元合金  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  会发生结构相变,但当  $x$  较小时为闪锌矿结构<sup>[6]</sup>。理论分析和实验表明,在具有闪锌矿结构的半导体材料中,  $O_h$  和  $C_{4v}$  分别是基体材料和非对称耦合量子阱的点群,导致不同的二阶非线性光学特性,其二阶非线性极化率张量元如表 1 所示。

表 1 基体材料和量子阱中二阶非线性极化率张量的对称性

Table 1 Symmetry of second order susceptibility in bulk material and quantum wells

Symmetry	$\chi^{(2)}$
$O_h$ (Bulk)	0
$C_{4v}$ (AQW)	$\chi_{xxx}^{(2)} = \chi_{yyy}^{(2)}, \chi_{xzz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)},$ $\chi_{xzy}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)}, \chi_{zzz}^{(2)}$

在非对称双量子阱结构中,波函数的对称性随阱间耦合程度的不同而改变,从而影响  $\chi^{(2)}$  和 SHG 信号的强度。在电偶极近似下,由密度矩阵理论,二阶非线性极化率张量可表示为<sup>[7]</sup>

$$\chi_{pq}^{(2)} = \sum_{i,j \neq j'} K_{pq}(i, i, j, j', \omega) \langle j | z | j' \rangle \langle j' | i \rangle \langle i | j \rangle - \sum_{j, i \neq i'} K_{pq}(i, i', j, j, \omega) \langle i | z | i' \rangle \langle i' | j \rangle \langle j | i \rangle - \sum_{i,j} K_{pq}(i, i, j, j, \omega) (\langle i | z | i \rangle - \langle j | z | j \rangle) \langle i | j \rangle^2 \quad (1)$$

上式中  $p, q, r$  为坐标分量,  $|i\rangle$  和  $|j\rangle$  分别为电子态和空穴态的包络函数。 $\kappa_{pqr}$  表示共振部分, 与入射光子能量和带间跃迁能量有关。(1) 式中的第一项是在两个价带和一个导带之间的跃迁; 第二项是在两个导带和一个价带之间的跃迁, 这两项因符号相反而趋于相互抵消。第三项是在非对称量子阱中, 典型的与虚态相联系的跃迁过程。

### 3.2 二次谐波与阱间耦合(垒宽)的关系

我们研究了四块 ACSQW 样品 (# 1~ 4), 每块均包括两个  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  阱, 两个阱的厚度分别为 3.8 nm 和 10 nm, Cd 的含量  $x = 0.24$ 。样品 # 1~ 4 中两个阱之间势垒层厚度分别为 10 nm, 5 nm, 2.5 nm 和 1.25 nm。图 2 给出了  $p$ -in/ $p$ -out 与旋转方位角  $\varphi = 0^\circ$  时, SHG 信号强度随垒宽的变化关系。而在相同条件下测量 ZnSe (# 7) 基本上没有信号。

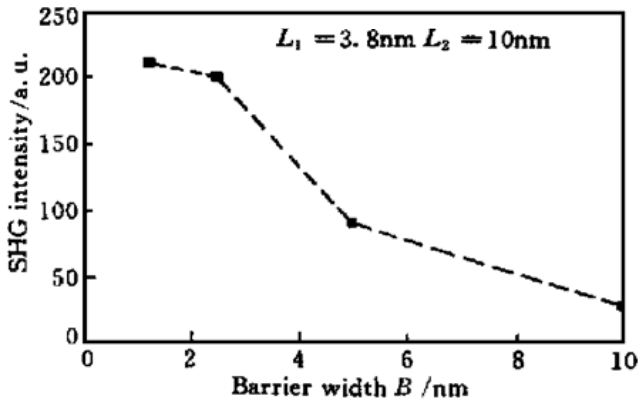


图 2  $p$ -in/ $p$ -out 时二次谐波强度与垒宽的关系  
Fig. 2 Dependence of  $p$ -in/ $p$ -out SHG intensity on barrier width

不同样品 SHG 信号强度的差异, 反映出样品中阱间耦合对二阶非线性极化率的影响。从图 2 可以看出随着垒宽的减小, 阱间耦合增强, SHG 随之增

强。这说明随着垒宽的由大变小, 从弱耦合到强耦合, 样品二阶非线性系数增大, 非线性效应增强。

二阶非线性极化率  $\chi^{(2)}$  随垒宽的增大而减小, 这是因为当垒宽增大时, 阱间耦合减弱直至无耦合, 耦合量子阱变为两个单独的量子阱, 从而单量子阱的  $\chi^{(2)}$  张量趋于零, 因为电子、空穴波函数  $|i\rangle$  和  $|j\rangle$  都是对称的, 因此  $\langle i|z|j\rangle$  等于零。由(1) 式前两项抵消, 第三项为零, 从而  $\chi^{(2)}$  张量趋于零。当然  $\chi^{(2)}$  也不会随垒宽的减小而一直增大, 而是到达某一极大值后而随垒宽的减小而减小, 这是因为当垒宽很小时, 阱间势垒层对波函数的影响减小, 耦合量子阱近似等价于一个单量子阱,  $\chi^{(2)}$  张量趋于零。这只是一个定性化的结果, 定量化的计算需考虑不同的重、轻空穴带和不同的导带之间对  $\chi^{(2)}$  张量的贡献。

### 3.3 二次谐波与组分(垒高)的关系

垒高(或阱深)是由组分  $x$  决定的, 随着 Cd 含量  $x$  的增大而增大<sup>[8]</sup>。实验中研究了两块样品, 量子阱参数如表 2 所示, 固定样品的旋转方位角  $\varphi = 0^\circ$ , 测量了  $pp$  ( $p$ -in/ $p$ -out) 和  $sp$  ( $s$ -in/ $p$ -out) 时的 SHG 信号强度  $I_{pp}$  和  $I_{sp}$ 。

从两块样品可以看出, 在其他参数相同而仅组分  $x$  不同的情况下, 组分  $x$  大(即垒高或阱深大)的样品, SHG 强度  $I_{pp}$  和  $I_{sp}$  反而小; 反之则相反。这是因为随着  $x$  的增大,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  阱的禁带宽度减小<sup>[9]</sup>, (1) 式第三项中  $(\langle i|z|i\rangle^2 - \langle j|z|j\rangle^2)$  减小, 从而  $\chi^{(2)}$  减小, SHG 信号减小。当然与 3.2 节中的分析类似,  $\chi^{(2)}$  也不会随  $x$  的减小而一直增大, 而是到达某一极大值后而随  $x$  的减小而减小, 这是因为当  $x$  很小时, 阱深很小, 基本上不是量子阱, 而是 ZnSe 半导体, 从而  $\chi^{(2)}$  张量趋于零。

表 2 组分  $x$  不同时量子阱的 SHG 强度  $I_{pp}$  和  $I_{sp}$

Table 2 SHG intensity  $I_{pp}$  and  $I_{sp}$  in quantum wells with different  $x$

Sample	$L_1$ / nm	$B$ / nm	$L_2$ / nm	$E$ / nm	$x$	$I_{pp}$	$I_{sp}$
# 5	1.2	1.2	2.4	6.0	0.38	0.08	0.06
# 6	1.2	1.2	2.4	6.0	0.30	20	1.6

### 3.4 二次谐波与偏振角的关系

入射光偏振角是入射光的偏振方向与  $p$  偏振之间的夹角。图 3 和图 4 是 ACMQW 5# 和 ZnSe 基体材料 7#, 在固定样品的旋转方位角  $\varphi = 0^\circ$ ,  $p$  偏振光出射 ( $\alpha_s = 0^\circ$ ,  $\phi = 0^\circ$ ,  $\theta = 45^\circ$ ) 和  $s$  偏振光出射

( $\alpha_s = 90^\circ$ ,  $\phi = 0^\circ$ ,  $\theta = 45^\circ$ ) 时的 SHG 强度  $I_p$  和  $I_s$  随入射光偏振角的变化关系。图中  $0^\circ$  和  $180^\circ$  为  $p$  偏振,  $90^\circ$  为  $s$  偏振。

从图中发现量子阱的 SHG 强度比 ZnSe 基体材料大一个数量级以上, 这是因为量子阱的共振增强

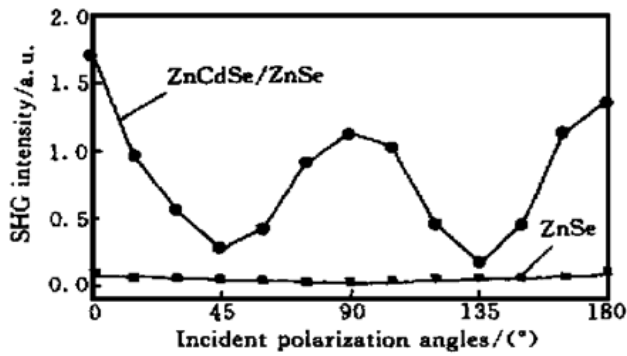


图3  $p$ -out 时 SHG 强度与入射偏振角的关系

Fig. 3 Dependence of  $p$ -out SHG intensity on incident polarization angle

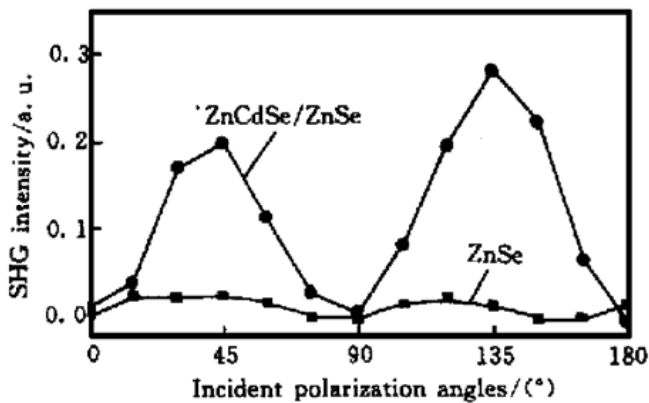


图4  $s$ -out 时 SHG 强度与入射偏振角的关系

Fig. 4 Dependence of  $s$ -out SHG intensity on incident polarization angle

效应, 而 ZnSe 基体材料对 SHG 的贡献可以完全忽略。随着入射偏振角的变化, 图 4 中  $s$ -out 的 SHG 强度随偏振角  $\alpha_p$  周期性变化, 正比于  $|\sin 2\alpha_p|$ ; 图 3 中  $p$ -out 的 SHG 强度也随偏振角  $\alpha_p$  周期性变化, 但有所不同, 与文献[9, 10] 的结果完全一致。同时还发现  $p$ -out 比  $s$ -out 大一个数量级。

## 4 结 论

报道了非对称 II-VI 族耦合量子阱  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  在可见光波段的二次谐波产生特性。二次谐波强度随阱间耦合的增强而增强; 量子阱的共振增

强效应使其 SHG 强度比 ZnSe 基体材料大一个数量级以上。研究了在入射光和反射光均为  $p$  偏振 ( $p/in-p/out$ ), 以及入射光和反射光分别为  $s$  偏振和  $p$  偏振 ( $s-in/p-out$ ) 时, 二次谐波强度随 Cd 含量  $x$  的增大而减小。二次谐波强度随入射光偏振角的变化周期性变化。

## 参 考 文 献

- 1 M. A. Hase, J. Qiu, J. M. Depuydt *et al.*. Blue-green laser diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(11): 1272~ 1274
- 2 R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau *et al.*. P-type ZnSe by nitrogen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(20): 2127~ 2129
- 3 H. Jeon, J. Ding, A. V. Numikko *et al.*. Room-temperature blue lasing action in (Zn, Cd) Se/ZnSe optically pumped multiple quantum well structures on lattice-matched (Ga, In) As substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(23): 2413~ 2415
- 4 V. Pellegrini, A. Parlangeli, M. Borger *et al.*. Interband second-harmonic generation in  $Zn_{1-x}Cd_xSe/ZnSe$  strained quantum wells. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(8): 5527~ 5530
- 5 N. Tomassini, A. D'Andrea, G. Martino *et al.*. Zn(S, Se)-based superlattices and quantum wells: Band offsets, excitons, linear and nonlinear optical properties. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(15): 11113~ 11119
- 6 N. Samarth, H. Luo, J. K. Furdyna *et al.*. Molecular beam epitaxy of  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  epilayers and  $ZnSe/Zn_{1-x}Cd_xSe$  superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**(12): 1163~ 1165
- 7 R. Atanasov, F. Bassani, V. M. Agranovich. Second-order nonlinear optical susceptibility of asymmetric quantum wells. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(11): 7809~ 7819
- 8 R. Hill. Energy-gap variations in semiconductor alloys. *J. Phys. C, Solid State Phys. (UK)*, 1974, **7**: 521~ 526
- 9 J. F. McGilp, M. Cavanagh, J. R. Power *et al.*. Spectroscopic optical second-harmonic generation from semiconductor interfaces. *Appl. Phys. A*, 1994, **59**(4): 401~ 405
- 10 M. Cini, R. Sole, L. Reining. Theory of second-harmonic generation at semiconductor surfaces. *Surface Science*, 1993, **287/288**: 693~ 698