

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0063-03

# InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒膜的非线性光学性质研究\*

丁瑞钦<sup>1,2</sup> 王浩<sup>1</sup> 余卫龙<sup>2</sup> 丘志仁<sup>2</sup> 罗莉<sup>2</sup> 李润华<sup>2</sup> S. P. Wong<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 五邑大学薄膜与纳米材料研究所, 江门 529020  
<sup>2</sup> 中山大学超快速激光光谱国家重点实验室, 广州 510275  
<sup>3</sup> 香港中文大学电子工程系, 新界, 香港

**提要** 采用脉冲高斯激光光束 Z 扫描方法测量了用磁控共溅射技术制备的 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒薄膜的非线性光学性质。测量结果表明, 在激光波长为 585 nm(非共振)的条件下, 经 310 °C 退火的薄膜的非线性折射率系数  $\gamma$  的大小为  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/W 量级, 比块材 InP 晶体相应的数值提高了 5 个数量级。薄膜的光学非线性对退火温度相当敏感。光学非线性增强主要起因于光致载流子的强量子限制效应和大量的局域态的振子强度的增强。

**关键词** 光学非线性, Z 扫描, 脉冲激光, InP 纳米颗粒膜

中图分类号 O437 文献标识码 A

## Studies on The Optical Nonlinear Properties of InP/SiO<sub>2</sub> Nanogranular Films

DING Rui-qin<sup>1,2</sup> WANG Hao<sup>1</sup> SHE Wei-long<sup>2</sup> QIU Zhi-ren<sup>2</sup>  
LUO Li<sup>2</sup> LI Run-hua<sup>2</sup> S. P. Wong<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Thin Films and Nanomaterials, Wuyi University, Jiangmen 529020  
<sup>2</sup> The State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhong Shan University, Guangzhou 510275  
<sup>3</sup> Department of Electronic Engineering and Materials Science and Technology Research Center, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, N. T., Hong Kong

**Abstract** The non-linear optical properties of InP/SiO<sub>2</sub> nanogranular films fabricated by radio frequency magnetron co-sputtering technique have been investigated by z-scan technique using a single Gaussian beam of pulse dye laser. Results of the investigations show that the magnitude of the nonlinear refractive index  $\gamma$  for the film annealed at 310 °C at wavelength of 585 nm (non-resonant) is the order of  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/W, which is 5 orders of magnitude as large as those of bulk InP. The optical nonlinearity of the films is quite sensitive to the annealing temperature. The enhancement of optical nonlinearity of the films results from strong quantum confinement of the photo-induced carriers and the enhancement of the oscillator strength of the localized states.

**Key words** optical nonlinearity, z-scan, pulse laser, InP nanogranular film

### 1 引 言

半导体/介质纳米颗粒镶嵌薄膜, 由于半导体纳米颗粒中载流子受到了量子限制的作用, 其三阶光学非线性系数得到了增强, 载流子寿命有可能大大地缩短, 因而这种材料有可能成为制造高速光电子器件的新材料。正因为如此, 近年来人们对它们的

研究相当频繁。InP 是制造高速电子器件的重要化合物半导体, 由于其独特的物理性能, 人们对其纳米材料的研究更加频繁和全面。有可能制造适用于光电子学的 InP/SiO<sub>2</sub> 介质纳米颗粒薄膜的方法是离子注入<sup>[1]</sup>、多孔玻璃法<sup>[2,3]</sup>和磁控共溅射等。对 InP 纳米晶含量为 3% 的多孔玻璃样品的光学非线性的 Z 扫描测量<sup>[4]</sup>表明, 样品的光学非线性折射率系数比块材的没有什么提高<sup>[2,3]</sup>。磁控溅射是一种成熟的半导体器件制造技术, 但用此方法制备 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒薄膜还鲜有报道。最近, 我们用射频磁控

\* 国家自然科学基金(69806008)、广东省自然科学基金(970716)、中同大学超快速激光光谱国家重点实验室开放课题(1999)子课题。

共溅射方法和退火技术制备了组分符合化学计量配比的 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒薄膜<sup>[5]</sup>。本文报道这种纳米颗粒膜的光学非线性效应的 Z 扫描测量。

## 2 Z 扫描实验

实验采用了单高斯脉冲激光光束 Z 扫描实验装置<sup>[4]</sup>。激光波长为 585 nm(位于样品纳米晶的非共振区),脉宽为 8 ns,光脉冲重复率为 10 Hz。聚焦透镜的焦距为 6 cm。在 Z=0 处,激光束半径  $\omega_0$  为 37  $\mu\text{m}$ ,激光脉冲平均功率密度为 9 MW/cm<sup>2</sup>。光阑闭孔时的线性透光率系数为 0.3。实验样品分别为经 310  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  和 520  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$  退火的 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒薄膜。它们的纳米晶平均直径分别约为 3.8 nm 和 4.8 nm<sup>[5]</sup>。它们的线性吸收光谱如图 1 所示。块材 InP 晶体的吸收边是 916 nm,由图可见,纳米颗粒薄膜的吸收边波长都远短于 916 nm,而退火温度为 310  $^{\circ}\text{C}$  的样品有更大的吸收边蓝移,因而其纳米晶对载流子有更强的量子限制效应。

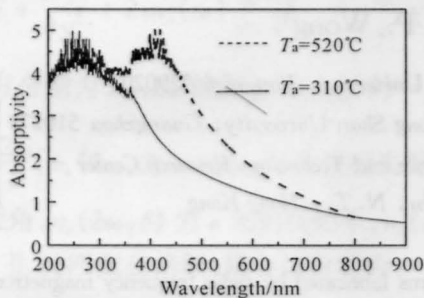


图 1 实验样品的吸收光谱( $T_a$ :退火温度)

Fig. 1 The linear absorption spectra of the samples for the Z-scan experiment ( $T_a$ : annealing temperature)

## 3 结果和讨论

退火温度为 310  $^{\circ}\text{C}$  和 520  $^{\circ}\text{C}$  的样品的闭孔 Z 扫描归一化实验结果分别如图 2(a)和(b)中的实验曲线所示。由于样品的厚度(0.1  $\mu\text{m}$  级)都远小于激光束衍射长度(mm 级),所以样品都属于薄样品。在忽略非线性吸收影响的条件下,这两种样品的实验结果的理论拟合<sup>[4]</sup>曲线分别如图 2 中的实线曲线所示,其非线性折射率系数  $\gamma$  分别估算为:

$$\gamma = -1.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{W} \quad (T_a = 310 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

和

$$\gamma = -4.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{W} \quad (T_a = 520 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

310  $^{\circ}\text{C}$  退火的样品的  $\gamma$  值的大小是 520  $^{\circ}\text{C}$  退火的样品的 3 倍。两个样品的  $\gamma$  值的差别,主要来自:1)

量子限制效应的不同。退火温度越低,InP 纳米晶的平均尺寸就越小,量子限制效应就越强,因而光学非线性效应也就越强。2)比表面的不同。粒子平均粒径越小,比表面就越大,表面缺陷数量就越多,被这些表面缺陷俘获而成为定域激子的光生激子就越多。定域激子同束缚激子一样,导致振子强度的增强,因而光学非线性增强。

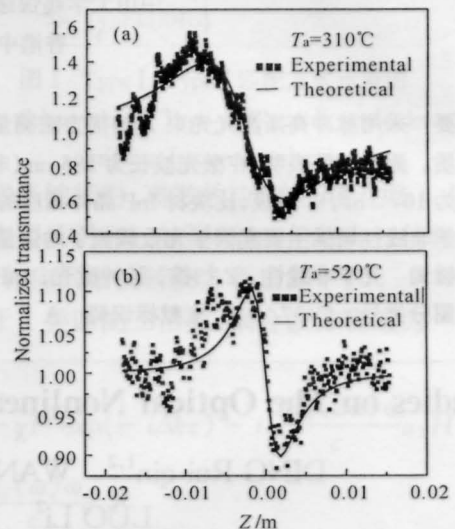


图 2 经不同温度退火的样品的闭孔 Z 扫描曲线

Fig. 2 Closed-aperture Z-scan curve for the films annealed at different temperatures

我们的样品的非线性折射率系数比块材 InP 晶体和 InP 纳米晶多孔玻璃样品<sup>[5,6]</sup>的增强了 4~5 个数量级。与多孔玻璃中的纳米晶相比,我们的磁控溅射的 InP 纳米晶的含量高,且被 SiO<sub>2</sub> 包埋得好得多,介电限域作用强,振子强度提高,因而光学非线性大大增强。至于与块材 InP 相比,原因仍如上所述,主要是量子限制效应和大量的表面缺陷所致。

根据文献[2,3],8ns 的激光脉冲宽度与 InP 纳米晶中的激子基态和激发态寿命相比是长脉冲,会导致激发态的吸收而增大了非线性吸收,同时也会因光吸收的增强而增强了束缚电子的非线性折射率的热效应,从而使非线性折射率系数测量值偏大(与皮秒脉冲的相比,约增大了 40%)。为了更精确地测量 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒膜的非线性折射率系数,在 Z 扫描实验中要求激光脉冲宽度尽量地短,脉冲重复频率尽量地低,最好采用几皮秒的单脉冲激光,或只取皮秒序列脉冲的前几个<sup>[6,7]</sup>。

## 4 结 论

应用 Z 扫描技术测量了退火温度为 310  $^{\circ}\text{C}$  和

520 °C 的 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒薄膜的非线性折射率系数,其结果的大小分别为 10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/W 量级和 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>/W 量级。这些比块材 InP 晶体的提高了约 4~5 个数量级。InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒薄膜的非线性折射率系数的提高主要起因于强量子限制效应和定域激子振子强度的增强。由于非线性折射率系数的大提高,InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒薄膜可望成为制造新型光电子器件的好材料。

参 考 文 献

1 R. Mu, D. O. Henderson, C. W. White *et al.*. Electronics and vibrational spectra of InP quantum dots formed by sequential ion implantation. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1996, **14**(3):1482~1487  
 2 B. L. Justus, A. J. Campillo, D. G. Hendershot *et al.*. Optical limiting in semiconductor nanocrystals in glass.

*Optics Communications*, 1993, **103**:405~409  
 3 M. D. Dvorak, B. L. Justus, D. K. Gaskill *et al.*. Nonlinear absorption and refraction of quantum confined InP nanocrystals grown in porous glass. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(7):804~806  
 4 M. SHEIK-BAHAE, A. A. SAID, TAI-HUEI WEI *et al.*. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam, 1990, **26**(4):760~769  
 5 R. Ding, H. Wang, W. Y. Cheung. The microstructure and optical properties of the nanocomposite films of InP/SiO<sub>2</sub>. *Acta Phys. Sin.*, 2001, **50**(8):1574~1579  
 6 G. Battaglin, P. Calvelli, E. Cattaruzza *et al.*. Z- scan study on the nonlinear refractive index of copper nanocluster composite silica glass. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(25):3953~3955  
 7 V. Pacebutas, A. Stalmionis, T. Suski *et al.*. Picosecond Z- scan measurements on bulk GaN crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(26):4118~4120

3 实验研究

实验装置如图 1 所示。激光光源为 Nd:YAG 激光器，输出波长为 1064 nm，经透镜 L1 和 L2 扩束后，由半波片 HWP 和偏振片 P1 控制偏振态，经透镜 L3 聚焦于待测样品上。样品置于透镜 L3 和 L4 的共焦位置。透射光经透镜 L4 和 L5 扩束后，由偏振片 P2 和半波片 HWP 控制偏振态，最后由透镜 L6 聚焦于探测器上。图中 L1~L6 为透镜，HWP 为半波片，P1、P2 为偏振片。



图 1 实验装置示意图

图 2 展示了非线性折射率系数的测量结果。图中横轴为入射光强 I<sub>0</sub>，纵轴为透射光强 I。实验数据点用黑点表示，拟合曲线用实线表示。从图中可以看出，透射光强随着入射光强的增加而呈现出明显的非线性下降，这证实了 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒膜具有显著的非线性光学性质。

图 3 展示了非线性折射率系数的测量结果。图中横轴为入射光强 I<sub>0</sub>，纵轴为透射光强 I。实验数据点用黑点表示，拟合曲线用实线表示。从图中可以看出，透射光强随着入射光强的增加而呈现出明显的非线性下降，这证实了 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒膜具有显著的非线性光学性质。