

溶胶 CdS 毫微晶的双光子吸收 及其量子尺寸效应

沈琪敏 梁培辉

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提 要

本文利用单光束透过率法研究了溶胶 CdS 毫微晶的双光子吸收。对于毫微晶尺寸为 5.5~11.0 nm 的样品, 测得其在波长 510.6 nm 时的双光子吸收系数为 1.31~5.24 cm/GW, 并由此得到相应的 $\chi^{(3)}$ 为 $2.8 \times 10^{-12} \sim 1.1 \times 10^{-11}$ esu。文中还从理论上分析了 CdS 溶胶的双光子吸收与毫微晶尺寸的关系, 理论计算与实验结果基本符合。

关键词: CdS 毫微晶, 双光子吸收, 量子尺寸效应。

一、引 言

近几年来, 由于准零维结构的半导体材料在全光学、光电子器件方面具有潜在的应用前景, 半导体毫微晶引起了人们极大兴趣。对于 II-VI 半导体掺杂玻璃、II-VI 半导体溶胶毫微晶, 均已有大量的文章报道了其光学及非线性光学特性。其中, II-VI 半导体掺杂玻璃中的带间跃迁及激子跃迁引起的饱和吸收和双光子吸收等光学非线性吸收, 尤为引人注目^[1~6]。

但是, 在现有的研究中, 所报道的非线性系数非常不一致。已发表的 II-VI 半导体掺杂玻璃三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 数据中, 用不同方法测得的 $\chi^{(3)}$ 从 10^{-11} 到 10^{-7} esu 有 4 个量级的差别^[7]。Schmitt-Rink 等^[8] 人及 Hanamura^[9] 的理论研究表明, 在共振条件下三阶非线性由于量子尺寸约束而具有很明显的增强。然而半导体掺杂玻璃的饱和吸收实验则显示出非线性随着量子尺寸约束的增加而降低^[1~4]。同样, 在双光子吸收中也存在着差异。Canto 等^[5] 人首次测量了半导体掺杂玻璃的双光子吸收系数 β , 其值为 0.2 cm/GW, 而 DeLong 等人^[6] 得到的结果比此值大 2 个量级^[6]。另外, 在半导体毫微晶中其尺寸大小对双光子吸收究竟有什么影响, 迄今还未见文章报道。

本文利用单光束非线性透过率法在特定波长下首次研究了溶胶 CdS 半导体毫微晶的双光子吸收, 并由此测定其 $\chi^{(3)}$ 。文章利用 Brus^[10, 11] 的有效质量理论首次得出了双光子吸收系数与半导体毫微晶尺寸的关系。

二、实验装置及材料制备

本文利用单光束非线性透过率法测量溶胶 CdS 的非线性吸收, 实验采用脉宽~20 ns、

重复率 6 kHz 的铜蒸气激光脉冲作为光源, 其输出波长为 510.6 nm, 相应于单光子能量 2.43 eV, 恰好低于室温 (283 K) 下 CdS 体材料的禁带宽度 (2.50 eV)。溶胶 CdS 毫微晶样品是采用“凝析法”制备的新鲜样品^[12~14]。样品 S1 是在 283 K 温度下制备的 CdS 水溶胶, 以获得较大颗粒的毫微晶; 样品 S2 和 S3 分别为 283 K 和 330 K 温度下制备的丙三醇溶胶。最后, 采用 PIN 光电二极管作为信号接收器, 采用 Boxcar 4400 作为信号处理系统, 所有的测量均在室温下进行。

三、实验结果及分析

首先测量了上述三种样品的线性吸收光谱, 如图 1 所示。从图中可以看到不同样品的光谱有明显差别, 样品 S1 的吸收边相对体材料禁带宽度蓝移了 0.01 eV; 而 S3 的吸收边蓝移了 0.2 eV。这就是众所周知的量子尺寸效应^[10~14]。将吸收边及其蓝移与有效质量理论相比较^[3, 10, 11], 可以得到样品 S1、S2 和 S3 毫微晶的平均尺寸分别为 110、70、50 Å。

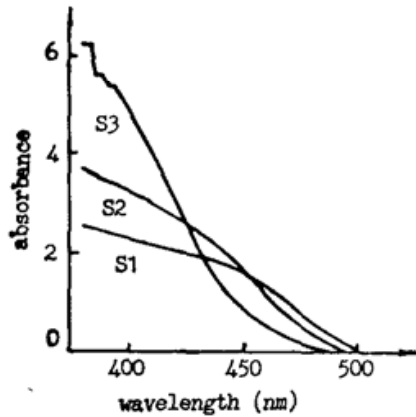


Fig. 1 Linear optical absorption spectra of colloidal CdS microcrystallites for samples S1, S2 and S3 at room temperature

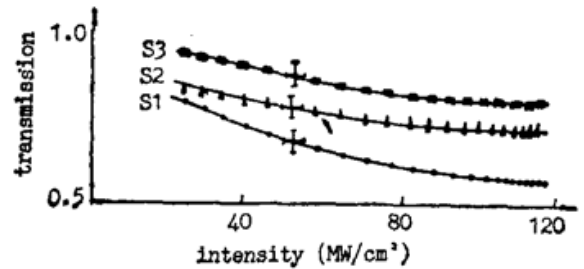


Fig. 2 Intensity dependent transmission of colloidal CdS microcrystallites at the laser intensity above 20 MW

其次, 用单光束衰减法测量了 CdS 溶胶的非线性透过率, 结果如图 2 所示。很容易看出, 当光强大于 20 MW/cm² 时, 透过率随光强增大而减小。引起透过率变化的因素很多, 如激光热效应、俄歇 (Auger) 过程、带内载流子吸收及双光子吸收等。实验中, 由于所用的样品的折射率随温度变化 (dn/dT) < 0, 经过样品的透射光束因热效应而略有发散, 因而当探测器的有效孔径有限时, 会降低所测量的透过率。为使测量结果不受热效应的影响, 可以将经过样品的透射光聚焦, 以便透射光全部进入探测器。在 5106 Å 波长下, 带间跃迁几率很小, 因而俄歇过程的影响可以忽略, 同样, 对于能量小于禁带宽度的入射光子, 不可能激发带内载流子, 此时的带内载流子主要由热激发产生, 根据玻尔兹曼分布, 热载流子密度非常小, 以至于带内载流子吸收在此几乎没有影响。因此, 作者认为透过率随光强减小主要是由于双光子吸收所造成的。

双光子吸收引起的透过率可表示为

$$T = \frac{(1-r)^2 \exp(-\alpha l)}{1 + (1-r)[1 - \exp(-\alpha l)]\beta(I_0/\alpha)^2} \quad (1)$$

式中 r 为样品表面的反射率, l 为样品长度, α 为线性吸收系数, I_0 为入射光强, β 为双光子

吸收系数。用(1)式拟合图2的结果,得到样品S1、S2和S3的双光子吸收系数 β 分别为5.24、2.02、1.31 cm/GW。由于双光子过程是一个三阶非线性过程,因此很容易从 β 值得到三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ ^[17]。对于样品S1、S2和S3,相应的 $\chi^{(3)}$ 为 1.1×10^{-11} 、 4.3×10^{-12} 及 2.8×10^{-12} esu, 这些值比canto等人的结果大一个数量级^[5]。图3描绘了双光子吸收系数随CdS毫微晶尺寸 R 的变化。作者认为, β 随 R 变小而减小是由于量子尺寸效应引起有效禁带宽度增大而引起的。众所周知,半导体毫微晶的有效带宽 E_{eff} 可表示为^[10,11]

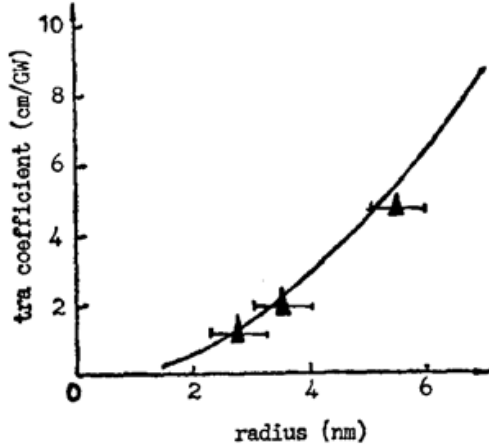


Fig. 3 Dependence of TPA coefficient of colloidal CdS microcrystallites on crystallite size. (\blacktriangle for experiment, — for theory)

式(2)中 E_g 为体材料带宽, R 为毫微晶半径, ϵ 为半导体的介电常数, $m_e(m_h)$ 为电子(空穴)的有效质量, h 为普朗克常数, e 为电子电量。另外,对于半导体毫微晶,双光子吸收系数 β 为

$$E_{\text{eff}} = E_g + \frac{h^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon \cdot R}, \quad (2)$$

式(3)中 p 为毫微晶所占的体积比, n 为折射率, E_p 为与材料无关的常数^[16], $h\nu$ 为入射光子能量,此处 E_p 和 E_{eff} 的单位为eV, β 的单位为cm/GW, $F(x)$ 是一个由能带结构所决定的函数,对于抛物形能带,其形式为

$$\beta = 53.8pE_p^{1/2}/(n^2E_{\text{eff}}^3) \cdot F(2h\nu/E_{\text{eff}}), \quad (3)$$

式(4)中 $F(x) = 96.9(x-1)^{3/2}x^{-5}$ 。

$$F(x) = 96.9(x-1)^{3/2}x^{-5}. \quad (4)$$

Van Stryland证明了对于CdS体材料,由抛物形能带和非抛物形能带所计算的 β 值几乎没有差别^[16]。

由(2)~(4)式,可以得到双光子吸收系数 β 与微晶尺寸的关系(见图3的实线所示),显然,理论值与实验结果基本符合。众所周知,半导体中的双光子吸收是由于价带中的一个载流子同时吸收两个光子后跃迁至导带而引起的。当双光子过程的中间态接近于一个实际态时,或者说,当中间态接近于有效带宽时,双光子跃迁几率得到了增强^[6]。在本实验中,由于有效带宽随微晶尺寸变小反而增大,因此在波长固定的情况下,一方面带填充变得更加困难,另一方面双光子过程的中间态更加远离实际态,这就使双光子跃迁更加困难。从共振的观点来看,由于波长一定,小的微晶相对于大的微晶更偏离共振,从而双光子跃迁几率大大减小。综上所述,半导体量子点的非线性强烈地依赖于激光波长。

尽管上述的结果表明,在波长一定时的非线性随量子约束的增加而减小,但这并不与Schmitt-Rink等人在理论上得出的共振条件下量子约束将增强非线性的结论相矛盾^[8,9]。半导体量子点的非线性不仅与跃迁振子强度有关,而且与有效带宽有关。因此,严格来说,对于不同大小的毫微晶,其非线性究竟是增强还是减弱,应该在相同的共振条件下进行比较。

四、结 论

本文研究了溶胶CdS毫微晶的双光子吸收,并通过双光子吸收测量其三阶非线性极化率。结果表明,如同在其它线性及非线性光学特性中一样,双光子吸收也存在量子尺寸效

应。在入射光子能量小于禁带宽度且固定时,随着毫微晶尺寸变小,双光子跃迁变得更加困难。

衷心感谢王之江教授对本工作的大力支持和关心;衷心感谢张伟清同志在样品制备中所给予的大量帮助。

参 考 文 献

- [1] D. W. Hall, N. F. Borrelli; *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1988, **5**, No. 8 (Aug), 1650~1654.
- [2] M. Kull, J. L. Coutaz *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**, No. 19 (May), 1830~1832.
- [3] P. Horan, W. Bleau; *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1990, **7**, No. 3 (Mar), 304~308.
- [4] W. C. Banyai, N. Finlayson *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **54**, No. 6 (Feb), 481~483.
- [5] E. Canto, E. Miesak *et al.*; «*Dig. of CLEO'88*», (Opt. Soc. Am., Washington D. C., 1988), WM41, p. 234.
- [6] K. W. DeLong, A. Gabel *et al.*; *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**, No. 7 (Jul), 1306~1313.
- [7] B. Van Wonerghem, S. M. Saitiel *et al.*; *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**, No. 10 (Oct), 1823~1827;
- [8] S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1987, **35**, No. 15 (May), 8113~8125.
- [9] E. Hanamura; *Phys. Rev. (B)*, 1988, **37**, No. 3 (Jan), 1273~1279.
- [10] L. E. Brus; *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, No. 9 (May), 4403~4409.
- [11] L. E. Brus; *IEEE J. Quant. Elect.*, 1986, **QE-22**, No. 9 (Sep), 1909~1914.
- [12] R. Rossetti, J. L. Ellison *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, No. 9 (May), 4464~4469.
- [13] R. Rossetti, R. Hull *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, No. 1 (Jan), 552.
- [14] N. Chestnoy, R. Hull *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, No. 4 (Aug), 2237~2242.
- [15] Y. R. Shen; «*The principles of Nonlinear Optics*», (John Wiley & Sons Inc., 1984), Chap. 12.
- [16] E. W. Van Stryland, H. Vanherzeele, *et al.*; *Opt. Engineering*, 1985, **24**, No. 4 (Jul/Aug), 613~623.
- [17] M. Weiler; *Solid State Commun.*, 1981, **39**, No. 8 (Aug), 937~940.

Two-photon absorption and quantum size effect in colloidal CdS microcrystallites

SHEN QIMIN AND LIANG PEIHUI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica. P. O.
Box 800-211, Shanghai 201800, P. R. China)

(Received 12 December 1990; revised 26 February 1991)

Abstract

The two-photon absorption (TPA) of colloidal CdS semiconductor microcrystallites has been studied by using a single-beam transmission technique. For different crystallite sizes of 5.5~11.0 nm, the TPA coefficients of 1.31 to 5.24 cm/GW are measured and the corresponding $\chi^{(3)}$ of 2.8×10^{-12} to 1.1×10^{-11} esu are obtained at wavelength of 510.6 nm. The dependence of crystallite size on TPA has been analysed, and the theoretical prediction is in agreement with the experimental result.

Key words: CdS microcrystallites, two photon absorption, quantum size effect.