

硫化铋微晶掺杂薄膜的制备 及光学性能的研究

叶 辉 何迪洁 姜中宏

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 用溶胶-凝胶法能够有效地制备含 0.5% 的具有量子尺寸效应的 Bi_2S_3 微晶掺杂硅薄膜. 薄膜的室温透射光谱发现, 在 500 °C 热处理时, 随着热处理时间的延长, 薄膜的特征透射谱谷会发生向长波方向的移动, 作者认为这样的移动源于量子尺寸效应. 本文还报道了在 YAG 强激光的作用下能够观察到薄膜样品所产生的倍频信号, 并讨论了产生倍频的原因.

关键词 硫化铋微晶掺杂薄膜, 量子尺寸效应, 二次谐波发生.

1 引 言

半导体微晶掺杂量子点由于其具备了与大块晶体材料所不同的光学性质而越来越受到重视^[1,2]. 当半导体晶体的尺寸变得越来越小的时候, 晶体的表面效应就显得重要, 这时尺寸和粒子的整体形状对晶体的物理性能产生了很大的影响, 产生了量子尺寸效应^[3]. 玻璃提供了在三维方向的一个深深的定域势, 再加上玻璃本身就是一个很好的光学介质^[4,5], 所以半导体微晶掺杂玻璃态材料为一种新型的光学非线性材料, 受到广泛的研究. 溶胶-凝胶法具备了较低的操作温度和较大的掺杂溶解度, 所以特别适合于制备这类材料^[6~8], 例如半导体微晶掺杂硅薄膜.

经典的非线性光学理论证明, 在具有中心对称的介质中, 不存在电偶极矩的二次非线性效应^[9], 故在玻璃态中不能观察到二次谐波发生. 近年来在掺杂石英光纤和石英块体中发现了二次谐波效应, 有许多机理解释这样的现象, 如色心模型^[10], 自组织相位匹配模型^[11]等.

本文报道了以溶胶-凝胶法制备 Bi_2S_3 微晶掺杂薄膜的实验过程, 在透射光谱上观察到的透射谱谷随热处理时间的延长而表现出的“红移现象”, 并且在强激光作用下观察到 Bi_2S_3 掺杂薄膜的由光电倍增管接收到的倍频信号.

2 实 验

含重量百分比为 0.5% 的 Bi_2S_3 微晶掺杂薄膜是用正硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、硝酸铋 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 的水解聚合反应生成的混合溶胶而制得的. 硫脲的溶剂为乙醇溶液, 而硝酸铋的溶剂则为含有微量硝酸的水溶液. 生成的混合溶胶在密封的情况下静置

1-2 天以增大溶液的粘度, 然后用渍积法匀速提拉均匀地涂抹在载玻片的基板上, 提拉的速率为 20 mm/min, 连续提拉 5 次后, 分别在 100 °C 的温度下保温 0.5 hr、350 °C 的温度下保温 10 min, 然后再在 500 °C 时在氮气氛围保护下保温 0.5-2 hr 以控制微晶的生长, 整个薄膜制备过程详见图 1.

由于硫在高温下极易挥发, 实验中使用了过量的硫脲(硫脲与硝酸铋的摩尔比是 2:1)以防止硫的散失. 凝胶的热历史是用差分扫描(DSC)实验而获得的, 将与上述同样条件的混合溶胶完全凝胶, 用凝胶粉末在 Rigaku(TG/DSC)分析仪上测试差分扫描的结果, 升温速率为 15 °C/min, 从室温一直升至 700 °C. 室温透射光谱是在 DMS-100S 紫外-可见分光光度仪上测得, 测量的波长范围是 750~300 nm. 倍频信号是在 Nd:YAG 对撞锁模激光器上测得的, 具体的实验装置如图 2 所示. 激光波长为 1.06 μm, 输出功率为 10⁴ W/cm². 用光电倍增管接收倍频信号, 并将 1.06 μm 的光挡在接收狭缝外, 用示波器观测倍频信号的波形.

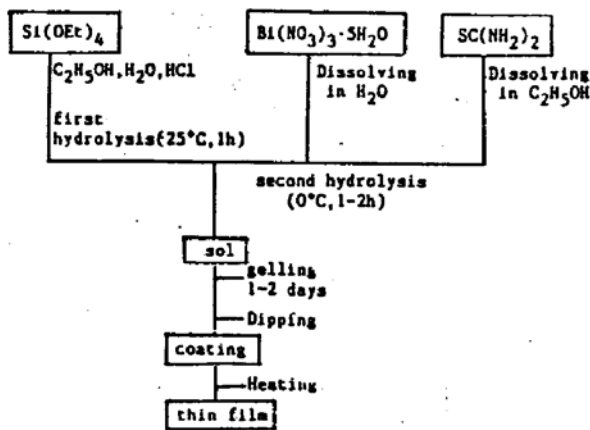


Fig. 1 Schematic representation of the sol-gel process to prepare the Bi₂S₃-doped thin film

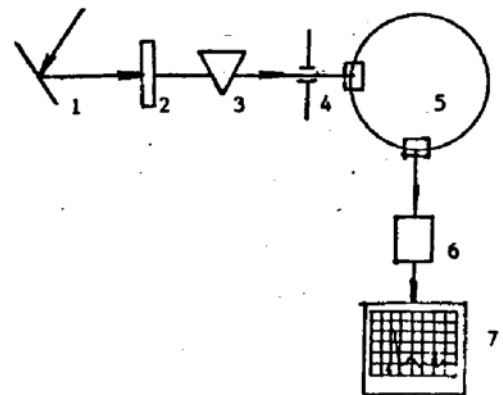


Fig. 2 Experimental set-up of the SHG

1. HR mirror, 2. Sample, 3. prism, 4. diaphragm,
5. disc monochromator, 6. photoelectron multiplier tube, 7. oscilloscope

3 结果及讨论

实验中发现, 当把硝酸铋水溶液加入到正硅酸乙酯的水解溶液中去时, 极易形成白色的沉淀物, 并且随着水量的增多, 沉淀的量也越来越多. 作者认为, 含有 Bi³⁺ 的化合物是很典型的两性化合物, 极易与水中的 OH⁻ 形成 Bi(OH)₃ 沉淀, 并且其两性特征与溶液的 PH 值有关. 为了防止沉淀物的产生, 可以先引入硫脲的乙醇溶液, 然后降低体系周围的环境温度至 0 °C, 以降低水解速度, 再用尽可能慢的速度滴加 Bi(NO₃)₃ 的水溶液. 实验发现, 采用以上措施, 能有效地抑制沉淀的发生. 先期引入硫脲, 一是为了引入系统中所需的 S²⁻, 二是为了将硫脲与硝酸铋在溶液中很好地结合, 生成 Bi[SC(NH₂)₂]_n(NO₃)₃ 复合体. 这样的结合也有利于抑制沉淀的产生. 通过以上措施, 可以制得黄色透明的混合溶液.

图 3 是凝胶粉末样品的差分扫描结果, 从图中可以观察到在 100 °C 左右时的一个较大的吸热峰及在 220 °C 和 400 °C 左右分别存在的两个较小且较宽的放热峰. 100 °C 的吸热峰来源于凝胶孔洞中残余水的脱去, 而 220 °C 和 400 °C 的放热峰分别是 Bi[SC(NH₂)₂]_n(NO₃)₃ 复合体的分解(分解成 Bi₂S₃) 和凝胶中的有机物的燃烧、挥发时释放热的显示. 差分扫描结果同

时也提供了对薄膜样品进行热处理而选择制度的依据,选择在 100 °C 下保温 0.5 hr 是为了脱去残余的水,而在 350 °C 下保温 10 min 是为了脱去残余的有机物,并且在 500 °C 下保温 0 ~ 120 min 是为了有效地控制其中微晶的生长.

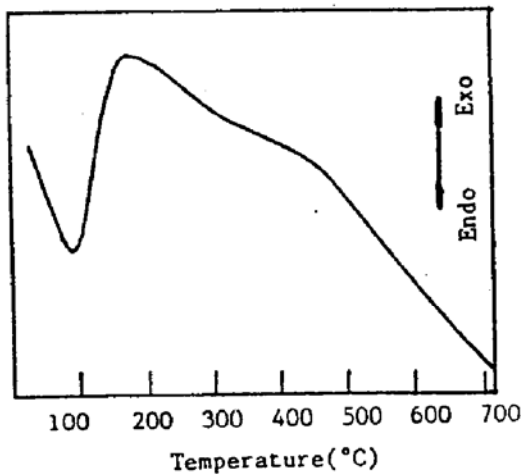


Fig. 3 DSC curve of dried gel of the complex solution

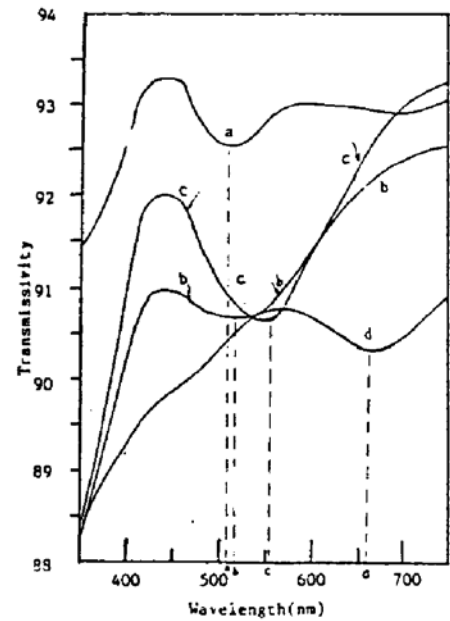


Fig. 4 Time dependence of the room temperature transmission spectra for the film samples at 350 °C for 10 min then at 500 °C for: a. 0 min, b. 30 min, c. 60 min, d. 120 min

Bi_2S_3 微晶掺杂薄膜的室温透射光谱如图 4 所示. 在图中可看到,随着 500 °C 时热处理时间的延长,透射谱中的特征谱谷(即吸收最大处)逐渐移向长波方向. 作者认为,从这红移现象中就可得出样品所表现出来的量子尺寸效应的实验证据. 当半导体微晶粒子逐渐变小时,由于电子和空穴的波函数受到定域,原来半导体的价带和导带就会分裂成一系列分立的亚能带. 这样,在价带的亚能带顶部和导带的亚能带底部之间形成的能隙是微晶尺寸的函数^[12]. Efros 等人最早根据有效质量近似而提出一个适用于半导体微晶量子点的模型,即^[13]:

$$E = E_g + n^2 h^2 \pi^2 f / 2\mu a^2. \quad (1)$$

其中 E 为半导体掺杂玻璃(在这儿表现为 Bi_2S_3 掺杂玻璃)的能隙, E_g 为大块硫化铋单晶材料的能隙, μ 为电子和空穴的约化质量,而 a 为微晶的平均尺寸. 从(1)式可知,随着 a 值的不断增加, E 的值逐渐减小,在光谱上就表现为表征能隙的透射谱谷向长波移动. 微晶的尺寸依赖于热处理温度的高低和保温时间的长短. Lifshitz 和 Slyozov 最早提出了一个模型,他们把在过饱和固溶体中微小粒子的生长看作是一个由扩散所控制的粗化并合过程^[14,15],即:

$$a^3 \propto t \exp(-AE/kT) \quad (2)$$

式中 T 和 t 分别是热处理的温度及时间, AE 为扩散活化能, k 为玻尔兹曼常数. 从(2)式可以得到,随着热处理时间的延长和温度的增加, a 的值也变大,并且温度的效应更为明显. 由(1)式和(2)式,不难推出,样品如具有量子尺寸效应,必满足:

$$E = E_g + ct^{-2/3} \exp(-AE/kt) = E_g + c(T)t^{-2/3} \quad (3)$$

图 5 是 $E \sim t^{-2/3}$ 曲线,从图中可以看到, E 与 $t^{-2/3}$ 大致成线性关系,由图中的直线外推至 $E = 2.446 \text{ eV}$ (相当于图 4 中 a 曲线所对应的波长), $t = 26.7 \text{ min}$,这说明在热处理初期,薄膜中的微晶处于成核阶段,样品处于热平衡状态. 显然直线是与(3)式很好地符合的.

从以上的分析得知, 由于薄膜中的粒子尺寸非常小, 半导体粒子中的电荷载流子被定域在由粒子的导带和价带所组成的势阱中, 载流子的定域导致了分裂能级的形成, 而随着热处理时间的延长, 粒子尺寸发生变化, 形成了满足定域效应的带隙与尺寸的依赖关系, 在光谱中就显示出了透射谱谷的红移现象.

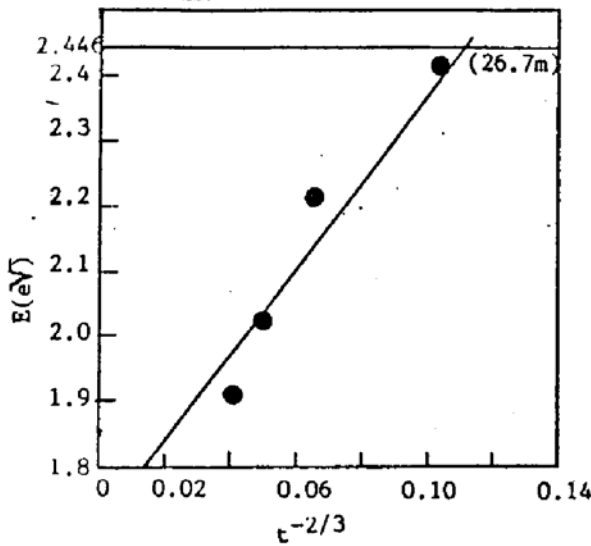


Fig. 5 Energy gap of the Bi_2S_3 doped glass E as a function of the heat-treatment time t $E \sim t^{-2/3}$

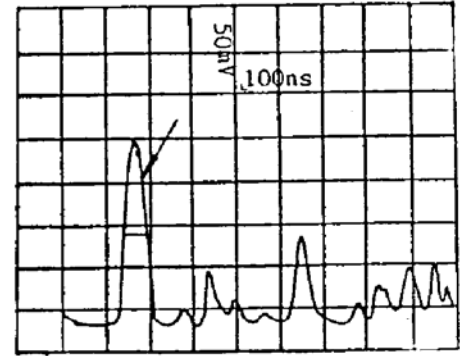


Fig. 6 The SHG waveform which is received by the photoelectron-multiplier tube, showed by the oscilloscope

图 6 是由光电倍增管接受, 并在示波器上显示出来的倍频信号. 箭头所指处即为倍频波形, 其峰半高宽为 51.5 ns, 峰值高度为 220 mV. 可以认为, 由于膜的厚度很小, 在高强度激光的交变电场作用下, 沿电场方向 Bi_2S_3 微晶易受到强烈的极化. 再加上 Bi^{3+} 和 S^{2-} 本身电负性差较大, 正负离子间容易引起极化, 这样 Bi_2S_3 微晶的正负电中心便会移动而分开, 使得受到极化的粒子能够按电场方向形成规则排列, 再加之 Bi_2S_3 微晶的量子尺寸效应导致的较大非线性极化率, 就能够产生在普通玻璃中所不能观察到的二次谐波发生. 如果先在薄膜两端加上高压, 就能够更显著地观察到二次谐波发生的信号. 另外, 由于本实验条件的限制, 要确保非常强的 $1.06 \mu\text{m}$ 信号完全避免因散射因素而进入光电倍增管, 最好能在倍增管前加一块截止度达到 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 的窄带滤光片 ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$), 这也是本实验有待改进的地方.

结 论 用溶胶-凝胶法可以有效地制得含 0.5% Bi_2S_3 微晶掺杂的硅薄膜. 实验发现, 在硝酸铋引入以前, 先期引入硫脲的乙醇溶液并降低水解溶液的环境温度, 就能较有效地抑制溶液中 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 沉淀的生成. 在透射光谱中观察到的特征谱谷的红移现象是由于薄膜中微晶的量子尺寸效应所引起的. 在 YAG 强激光作用下能够观察到薄膜样品所产生的倍频信号, 可以解释为在强交变电场作用下粒子受到极化而产生的规则排列所致.

参 考 文 献

- [1] R. K. Jain, R. C. Lind, Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses. *J. Opt. Soc. Am.*, 1983, 73(5): 647~653
- [2] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals.

- Sov. Phys. Semicond.*, 1982, **16**(7): 775~778
- [3] S. Schmitt-rink, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites. *Phys. Rev. B*, 1987, **B35**(15): 8113~8124
- [4] Yuiko T. Hayden, Alexander J. Marker, Glass as a nonlinear material. *Proc. SPIE*, 1990, **1327**: 132~144
- [5] John D. Mackenzie, C. Y. Li, Yuhuan Xu, *Science and Technology of New Glasses Proceeding of the International Conference on Science and Techology of New glasses. Glass as Nonlinear Optical Materials*. Sakka Soga Editor, Tokyo 1991, 1~17
- [6] Noboru Tohge, Masahiro Asuka, Tsutomu Minami, Preparation of CdS-doped glasses by the sol-gel method. *Proc. SPIE*, 1990, **1328**: 125~132
- [7] Carol M. Bagnall, Jerzy Zarzycki, Obtention of CdSe_xS_{1-x} precipitates in sol-gel matrices. *Proc. SPIE*, 1990, **1328**: 108~118
- [8] Masayuki Nogami, Katsumi Nagaska, Etsuro Kato, Preparation of small-particle-size, semiconductor CdS-doped silica glasses by the sol-gel process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**(7): 2097~2099
- [9] 沈元壤编著, 非线性光学原理, 北京, 科学出版社, 1985, 25~31
- [10] M. C. Farries, P. ST. J. Russell, M. E. Fermann *et al.*, Second-harmonic generation in an optical fiber by self-written $\chi^{(2)}$ grating. *Electron. Lett.*, 1987, **23**(7): 322~324
- [11] R. H. Stolen, H. W. K. Tom, Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers. *Opt. Lett.*, 1987, **12**(8): 585~587
- [12] H. Shinojima, J. Yumoto, N. Uesugi, Microcrystallite size dependence of absorption and photoluminescence spectra in CdS_{1-x}Se_x-doped glass. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(15): 1519~1521
- [13] Al. L. Efros, A. L. Efros, Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Sov. Phys. Semicond.*, 1982, **16**(7): 772~775
- [14] A. I. Ekimov, Al. L. Efros, A. A. Onushchenko, Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications*, **56**(11): 921~924
- [15] A. I. Ekimov, A. L. Efros, Nonlinear optical of semiconductor-doped glasses. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1988, **150**: 627~633

Preparation and Optical Properties of the Bi₂S₃ Microcrystallites Doped Thin Film

Ye Hui He Dijie Jiang Zhonghong

(Shanghai Institute of Optical and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

(Received 9 April 1993; revised 1 June 1993)

Abstract The Bi₂S₃ microcrystallites doped thin film with a significant quantum size effects has been successively prepared by the sol-gel process from the hydrolysis of a complex solution of Si (OC₂H₅)₄, Bi (NO₃)₃ · 5H₂O and SC (NH₂)₂. The room temperature optical transmission spectra of the films heat-treated at 500 °C for 0~120 min show the evidence of quantum size effects as the red-shift of the transmission valley with longer heating time. The optical second harmonic generation (SHG) was also observed using a Nd:YAG colliding mode locked laser with the maxium intensity of 10⁴ W/cm².

Key words Bi₂S₃-doped thin film, quantum size effects, second harmonic generation.