

# 用飞秒激光脉冲研究聚合物膜中 PbS 超微粒的非线性光学性质\*

张松宾 夏宗矩 艾希成 邹英华

(北京大学物理系, 介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

周晓文 林 原 李学萍 肖绪瑞

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

**摘 要** 将 PbS 超微粒掺进有机物(Flemion)中得到 PbS/Flemion 复合膜。室温下的线性吸收光谱表明其吸收带边与体相材料相比发生明显兰移, 但没有观察到激子吸收峰。用飞秒激光脉冲做光源, 用泵浦-探测方法记录了样品的时间分辨光克尔效应信号, 据此得到其三阶非线性极化率、响应时间等一些重要数据, 并对观察到的实验现象进行了分析讨论。

**关键词** 半导体超微粒, 量子尺寸效应, 光克尔效应。

## 1 引 言

半导体超微粒体系, 可以用光刻、蚀刻技术在半导体薄膜上刻出, 也可以通过较为简单的化学方法制备, 其物理性质新颖, 应用前景广阔, 因此人们十分关注对它的性质的研究, 期望将它用于制做全光开关、光信息处理器件和光计算器件。对半导体超微粒的早期研究集中于掺杂有较大  $\text{CdS}$ 、 $\text{Se}_{1-x}$  颗粒直径(10~100 nm)的玻璃<sup>[1~3]</sup>, 现已合成出了多种不同的半导体超微粒, 典型的有  $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CuCl}$  等, 所用的基体材料包括了玻璃、溶液、聚合膜、沸石<sup>[4~6]</sup>等, 在半导体超微粒的制作方面, 力图能够精确控制超微粒的尺寸及表面形态, 甚至控制超微粒的形状和空间分布方式, 以便制备性能更为优良的新材料。

本文将 PbS 超微粒掺进有机聚合物 Flemion 中得到 PbS/Flemion 复合膜, 用飞秒激光脉冲作光源, 利用泵浦-探测方法测量了它的时间分辨光克尔效应响应信号, 据此得到了三阶非线性极化率、光克尔效应响应时间等信息, 并从理论上对观察到的实验现象作了分析说明, 这些工作对深入了解半导体超微粒的光学性质, 寻找改善其性能的途径是有帮助的。

## 2 实验介绍

实验中所用的 PbS/Flemion 复合膜的制备过程如下: 首先通过离子交换使  $\text{Pb}^{2+}$  进入

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1994年7月8日; 收到修改稿日期: 1994年12月12日

Flemion 膜, 经过充分干燥, 与  $H_2S$  反应, 生成 PbS-Flemion 复合膜。复合膜内半导体超微粒的大小受膜中含水量的控制, 若使膜中含水量增大, 则颗粒的聚集变得容易, 可得到颗粒尺寸较大的超微粒。本实验中共使用三个样品, 样品 1 不经过水后处理, 样品 2 在二次水中超声 5 分钟, 样品 3 在  $35\text{ }^\circ\text{C}$  中浸泡二分钟。经过透射电镜测量, 样品 1、2、3 中 PbS 超微粒的直径分别为: 4.9 nm、5.5 nm、7.9 nm。

时间分辨光克尔效应实验的光路布置如图 1 所示。连续锁模 Nd:YAG 激光器 (Coherent, Antares 76-s) 同步泵浦飞秒染料激光器 (Coherent, Sotori Model 774), 产生重复频率为 75 MHz、半极大值全宽 (FWHM) 约为 150 fs 的激光脉冲, 其工作波长在 647 nm 附近, 单个脉冲能量约为 2.6 nJ。飞秒激光脉冲经分束镜分成光强比为 7:1 的两束光, 分别用作泵浦和探测光束。泵光经过起偏器后 (振动方向与水平面成  $45^\circ$  角) 经过频率为 2770 Hz 的斩波器 (EG&G, model 197), 而探测光则是经过起偏器后 (振动方向与水平面垂直) 而由 PC 机控制的光学延迟线, 用焦距  $f = 10\text{ cm}$  的透镜将泵光及探光聚焦至样品上同一个点 (光斑直径约  $20\text{ }\mu\text{m}$ ), 透过样品的探测光束经过偏振方向与水平面平行 (即与探光起偏方向相互垂直) 的检偏器后进入光电倍增管。光电倍增管收集到的信号进入锁相放大器 LA (EG&G, model 124A) 的 A 通道。为了提高信噪比, 从斩波后的泵光光束中分出很弱的一束补偿光束, 让它经过衰减器 A 后进入另一光电倍增管, 这路信号进入锁相放大器的 B 通道, 进入锁相放大器 A、B 通道的信号在其前置放大级相减, 通过调节衰减器 A 可以大大提高实验结果的信噪比。锁相放大器的输出信号通过 A/D 卡为 PC 机收集起来, 为了减少实验的偶然误差、提高信噪比, 对同一样品总是多次测量、记录, 之后取其平均值。

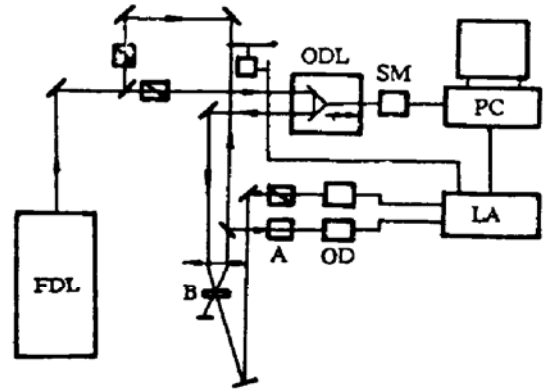


Fig. 1 Experimental setup of optical Kerr effect

FDL: femtosecond dye laser, ODL: optical delay line, A: attenuator, OD: optical diode, SM: step motor, LA: Lock-in amplifier, S: sample

理论上光克尔效应可作为简并四波混频过程来处理, 根据文献[7], 光克尔效应产生的信号光强为:

$$I_4 \propto \left( \frac{\chi_{\text{OKK}}^{(3)}}{n^2} \right)^2 L^2 I_{\text{pump}}^2 I_{\text{probe}} \frac{(1 - e^{-\alpha L})^2}{(\alpha L)^2 e^{\alpha L}} \quad (1)$$

式中  $\alpha$  为样品的吸收系数,  $L$  为样品长度,  $n$  为样品的折射率, 光克尔效应中的三阶非线性极化率  $\chi_{\text{OKK}}^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega) = \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}$ 。

由于许多外部条件的影 响, 要准确的测量各个光强值 ( $I_4$ 、 $I_{\text{probe}}$ 、 $I_{\text{pump}}$ ) 是很困难的, 因而在实验中采取与标准样品比较的方法测量待测样品  $\chi^{(3)}$ , 就是说在相同的条件下, 测量样品的光克尔信号  $I_s$  及标准样品的光克尔信号  $I_r$ , 然后利用公式

$$\frac{| \chi_s^{(3)} |}{| \chi_r^{(3)} |} = \left( \frac{I_s}{I_r} \right)^{1/2} \left( \frac{L_r}{L_s} \right) \left( \frac{I_{r, \text{pump}}}{I_{s, \text{pump}}} \right) \left( \frac{I_{r, \text{probe}}}{I_{s, \text{probe}}} \right)^{1/2} \left( \frac{n_s}{n_r} \right)^2 \frac{\alpha_s L_s}{\exp(-\alpha_s L_s/2) [1 - \exp(-\alpha_s L_s)]} \quad (2)$$

即可得到样品的  $| \chi_s^{(3)} |$ 。式中  $n_s$  和  $n_r$  分别表示待测样品和标准样品的折射率;  $L_s$  和  $L_r$  分别表示待测样品和标准样品的长度,  $\alpha_s$  为待测样品的吸收系数,  $I_{s, \text{pump}}$ 、 $I_{s, \text{probe}}$  和  $I_{r, \text{pump}}$ 、 $I_{r, \text{probe}}$  分别为待测样品和标准样品的泵浦光和探测光强。选用  $CS_2$  作为标准样品, 其有关参数为<sup>[8]</sup>:  $n_{CS_2} =$

1.60,  $L = 0.02$  cm, 由于其吸收系数很小, 根据(1)式, 标准样品吸收系数的影响可以忽略, 用波长为 630 nm、脉宽为 100 fs 的激光脉冲测量时, 其  $|\chi^{(3)}| = 0.67 \times 10^{-13}$  esu。

### 3 实验结果与讨论

体相 PbS 材料是窄带隙 ( $E_g = 0.41$  eV)、立方体岩盐结构的黑色半导体, 具有很大的介电常数  $\epsilon$  和小的电子有效质量, 电子和空穴的有效质量为  $\mu = 0.086 m_0$ , 其激子的玻尔直径为  $a_B \sim 16$  nm<sup>[9]</sup>。由此可见, 实验中使用的 PbS 超微粒的半径  $R \ll a_B$ 。

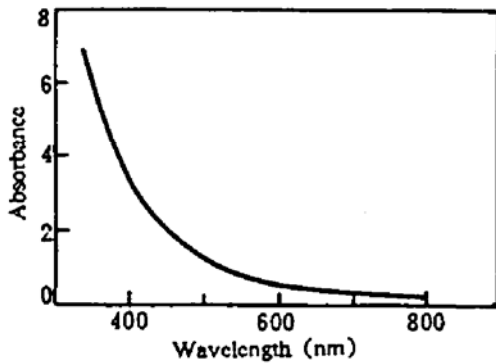


Fig. 2 The linear absorption spectra of PbS/Flemion film, sample 1, at room temperature

图 2 是室温下 1 号样品的线性吸收光谱图。由于 PbS 颗粒尺寸分布不均匀造成的非均匀增宽以及缺陷、表面态的影响, 使吸收光谱有一较长的尾巴, 很难由此图精确确定吸收带边的位置, 只能粗略的估计它位于 500~600 nm 之间, 可见与体相材料相比, 超微粒的吸收带边发生了明显的兰移(体相材料的吸收带边位于红外区), 显示出明显的量子尺寸效应。

值得指出的是在 PbS 的线性吸收光谱中没有观察到激子吸收峰, 以前的文献中也有这方面的报道。当超微粒的半径  $R$  远小于激子的玻尔半径  $a_B$  时, 超微粒中电子、空穴之间的屏蔽库仑作用能为:

$$V_{int} = \frac{e^2}{\epsilon R} \sim 3.6 \times 10^{-2} \text{ eV}, \quad (3)$$

而量子尺寸效应引起电子、空穴动能的增量分别为:

$$\Delta E_e = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* R^2} \sim 6.3 \times 10^{-2} \text{ eV}, \quad \Delta E_h = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h^* R^2} \sim 6.3 \times 10^{-2} \text{ eV}. \quad (4)$$

式中  $m_e^*$ 、 $m_h^*$  分别代表电子、空穴的有效质量。可见当  $R \ll a_B$  时,  $V_{int} \ll E_c$ 、 $E_v$ , 就是说与电子、空穴的动能相比, 电子、空穴之间的库仑相互作用能可以忽略不计, 因此电子、空穴之间难以形成束缚对, 使激子的产生效应可以忽略, 当然也就不会出现激子吸收峰; 另外 PbS 超微粒所处的介电环境、表面缺陷、杂质、吸附类离子等和激子态间的相互作用也可能是观察不到激子吸收峰的原因。

如前所述, 克尔效应相当于一种特殊的简并四波混频过程, 根据(1)式有:

$$I_4 \propto I_{pump}^2 \cdot I_{probe} \propto I_0^3$$

式中  $I_0$  表示泵浦光与探测光的光强之和。对于 1 号样品, 测量了克尔响应信号强度随总光强  $I_0$  的变化, 如图 3 所示。可见泵浦光波长为 643.7 nm 时, 当  $I_0 \ll I_{sat}$  (相应于单个激光脉冲能量为 1.4 nJ) 时,  $I_4$  与  $I_0$  之间很好地满足  $I_4 \propto I_0^3$ , 当  $I_0 \gg I_{sat}$  时则明显表现出饱和效应。

1、2、3 号样品及其纯 Flemion 膜的时间分辨光克尔响应如图 4 所示, 很明显纯 Flemion 膜的光克尔响应信号非常小, 其光学非线性可以忽略不计, 可以认为 PbS/Flemion 复合膜的光学非线性完全来源于其中的 PbS 的超微粒。在相同的条件下测量了标准样品 CS<sub>2</sub> 的克尔响应, 根据公式(2)计算出 1、2、3 号样品的三阶非线性极化率  $|\chi_{112}^{(3)} + \chi_{221}^{(3)}|$  分别为  $6.8 \times 10^{-12}$  esu、 $5.1 \times 10^{-13}$  esu、 $3.2 \times 10^{-13}$  esu。这些数据反应出这样一个趋势: 复合膜的三阶非线性极化率随其半导体超微粒尺寸的减小而增大。

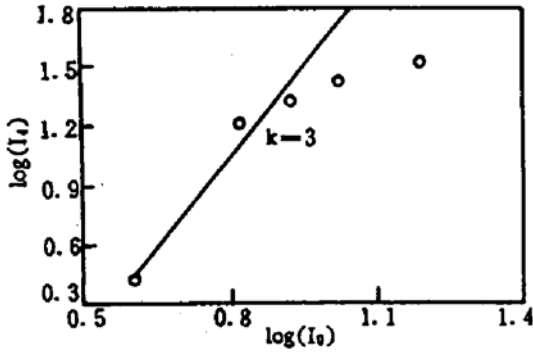


Fig. 3 OKE signal intensity  $I_4$  as a function of the total incident intensity  $I_0$

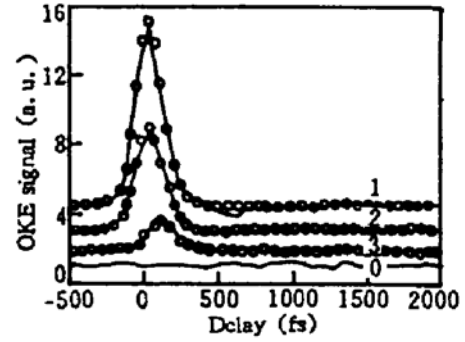


Fig. 4 The time-resolved OKE signal of PbS/Flemion films and flemion film

o is the flemion film; The PbS cluster sizes of 1, 2, 3, are 4.9 nm, 5.5 nm, 7.2 nm, respectively

根据 Hananuma 的计算, 在强限域条件下, 即当  $R \ll \alpha_B$  时, 电子、空穴基本上以自由载流子的形式存在于超微粒中, 单个超微粒的振子强度与其尺寸以及具体的激发能级无关<sup>[10]</sup>, 因此可以认为单个超微粒的三阶非线性极化率  $\chi_{ijk}^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$  基本上与其尺寸无关。因为在制备过程中, 1、2、3 号样品中单位体积内  $Pb^{++}$  的数目是相同的, 所以单位体积内超微粒的数目则随其尺寸的减小而增大, 因此复合膜的  $\chi_{ijk}^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$  随其粒子尺寸的减小而增大。

由图 4 可见, 观测到的克尔响应信号相对于信号峰值位置的对称性非常好, 只能稍稍看出一点不对称, 这说明样品的响应时间与激光脉冲时间宽度可比拟(而信号峰值位置相对于时间延迟零点的移动只具有相对意义, 对具体的测量结果影响不大), 在这种情况下, 泵浦脉冲和探测脉冲都不能看作是  $\delta$  函数, 根据 Carter 的讨论, 它们应当看作下述关于时间的函数<sup>[11]</sup>:

$$E(t) = C \operatorname{sech}(1.76t/t_p) \tag{5}$$

式中  $t_p$  为激光脉冲的半极大值全宽,  $C$  为常数。对于光克尔效应过程, 因泵浦光导致的瞬态光学各向异性产生的出射光的光场分布为:

$$E'(t) = KE_{probe}(t - t_d) \int_{-\infty}^t E_{pump}^2(t') f(t, t') dt' \tag{6}$$

式中  $K$  为常数,  $t_d$  为探测光相对于泵浦光的延迟时间,  $f(t, t')$  用来描述材料的时间响应特性, 它一般是几个指数项之和, 每一项对应于一个不同的弛豫过程。由于光克尔效应的响应时间远远小于光电倍增管的响应时间, 因此探测到的信号正比于  $|E'(t)|^2$  对单脉冲的全时间积分, 据此拟合探测到的信号, 即得到光克尔效应中材料的时间响应特性为:

$$f(t, t') \propto \exp[-(t - t')/\tau] \tag{7}$$

拟合结果见图 4。应当指出, 当材料克尔效应的时间常数  $\tau < t_p$  时, 用这种方法定出的  $\tau$  是很粗略的, 在模拟过程中发现,  $\tau$  在较大范围内取值时, 通过改变有关参数, 曲线都能模拟得比较好。因此它只能提供数量级的概念。作者认为光克尔效应中的超快弛豫过程的起源是电子、空穴的激发态与基态之间的失相过程, 别的过程很难具有如此短的时间常数。

综上所述, 在所制备的 PbS 超微粒中, 电子、空穴以自由载流子的形式存在, 因此其线性吸收谱虽表现出吸收带边兰移的性质, 但没有出现激子吸收峰。PbS/Flemion 膜具有很快的光学响应速度(时间常数小于 100 fs), 并且通过提高膜中单位体积内的超微粒数密度可得到

较大的光学非线性, 这些性质说明它是一种很有潜力的非线性光学材料。

### 参 考 文 献

- [1] R. K. Jain, R. C. Lind, Degenerated four wave-mixing in semiconductor doped glass. *J. Opt. Soc. Am.*, 1983, **73** (5): 647~653
- [2] G. R. Olbright, N. Peyghambarian, S. W. Koch *et al.*, Optical nonlinearities of glasses doped with semiconductor microcrystallites. *Opt. Lett.*, 1987, **12**(4): 413~415
- [3] P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik *et al.*, New results on optical phase conjugation in semiconductor-doped glasses. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1987, **4**(1): 5~8
- [4] Y. Wang, N. Herron, W. Mahler *et al.*, Linear and nonlinear optical properties of semiconductor clusters. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4): 808~813
- [5] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg *et al.*, Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanosize CdSe clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **65**(13): 1623~1626
- [6] Y. Wang, N. Herron, Nanometer-sized semiconductor clusters; material synthesis, quantum size effect, and photophysical properties. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(2): 525~532
- [7] Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics*. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1984: 247
- [8] K. Minoshima, M. Taiji, T. Kobayashi, Femtosecond time-resolved interferometry for the determination of complex nonlinear susceptibility. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(21): 1683~1685
- [9] 赵家龙, 张继森, 靳春明等, PbS 半导体超微粒的量子限域效应的光学性质. *发光学报*, 1993, **14**(1): 1~4
- [10] Eiichi Hanamann, Very large optical nonlinearity of semiconductor micro-crystallites. *Phys. Rev. (B)*, 1988, **37** (3): 1273~1279
- [11] G. M. Carter, Excited-state dynamics and temporally resolved nonresonant nonlinear-optical processes in polydiaetylenes. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1987, **4**(8): 1018~1021

## Femtosecond Nonlinear Response of Polymer Film Doped with Nanometer-Sized PbS Clusters

Zhang Songbin    Xia Zongju    Ai Xicheng    Zou Yinghua  
(Department of Physics, Mesoscopic Physics Labs, Peking University, Beijing 100871)

Zhou Xiaowen    Lin Yuan    Li Xueping    Xiao Xurui  
(Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences Beijing 100101)

(Received 8 July 1994; revised 12 December 1994)

**Abstract** We have synthesized nanometer-sized PbS clusters embedded in a new kind of polymer (Flemion) film. Their linear optical absorption spectrum was blue-shift from the bulk band-gap but no exciton peaks are observed. Using femtosecond laser pulses, we have recorded the time-resolved Kerr transmission signals of the films, from which we got the third-order nonlinear susceptibility ( $|\chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}|$ ) and response time. The experimental data are discussed in terms of the quantum confined effect.

**Key words** semiconductor microcrystallite, quantum size effect, Kerr effect.