

# 溶胶-凝胶法制备 CdS 微晶掺杂 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜及其非线性光学特性

翟继卫 师文生 张良莹 姚 熹

(西安交通大学电子材料研究所, 西安 710049)

**摘 要** 采用溶胶-凝胶方法在普通的载玻片上制备了 CdS 微晶掺杂的 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜。用正硅酸乙酯、钛酸丁酯、醋酸镉作原料, 比较了两种硫化剂: 硫脲和硫代乙酰氨的硫化作用。X 射线衍射谱和拉曼光谱揭示了 CdS 微晶镶嵌在 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜的玻璃网络中。不同热处理温度、不同热处理时间的吸收光谱表明薄膜中存在着量子尺寸效应。采用 Z 扫描技术测量了薄膜的非线性吸收及非线性折射率  $n_2 = -4.67 \times 10^{-7}$  esu。

**关键词** 溶胶-凝胶, 薄膜, 结构, 吸收光谱, 光学非线性。

## 1 引 言

以化合物半导体 CdS、PbS、ZnS 等纳米微晶为组元, 以多孔 SiO<sub>2</sub> 为基体的半导体掺杂玻璃作为非线性光学材料的研究日益受到重视。利用其非线性特性所制备的非线性薄膜<sup>[1]</sup>, 有望在非线性和光波导器件、光开关等领域得到广泛应用。

利用溶胶-凝胶工艺在 SiO<sub>2</sub> 玻璃基体中掺杂半导体微晶的块体材料的报道很多, Nogai 等研究了 CdS、PbS、CuCl、CdTe 等分散在 SiO<sub>2</sub> 凝胶玻璃中的量子尺寸效应和吸收光谱以及它们的光学非线性特性<sup>[2]</sup>。而对其薄膜的报道却很少, 即使有也是用射频溅射方法制备的薄膜<sup>[3, 4]</sup>, 其工艺复杂, 掺杂的化学计量比难以控制。而用溶胶-凝胶工艺则可克服以上困难, 具有分布均匀、合成温度低、成膜面积大、工艺简单等优点。

本文采用溶胶-凝胶方法制备了在 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 基体中掺杂 CdS 微晶的薄膜, 并研究了在此薄膜中的吸收光谱特征及非线性光学特性。

## 2 实验过程

在基体中加入 TiO<sub>2</sub> 的目的主要是为了调节薄膜的折射率, 使所制备的薄膜的折射率高于玻璃衬底的折射率, 从而实现光在薄膜中的传播。以钛酸丁酯 Ti(OBu)<sub>4</sub>、正硅酸乙酯 TEOS 和醋酸镉 Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 作为合成先体溶液的原料, 其工艺流程如图 1 所示。

其中: Si·Ti·Cd = 47·47·6 mol% : C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·Ti(OBu)<sub>4</sub> = 4·1 mol% : Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·SC

(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 或 CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> = 1~2 mol%。用旋转涂覆的方法(2000 rpm、15s)分别在玻璃基片(载玻片,其折射率约为 1.51)和单晶 Si(111)片上形成一层凝胶膜,经 300℃、20 min 通 N<sub>2</sub> 热处理,重复以上步骤,直至得到所需厚度的薄膜。然后经不同温度(> 300℃)、30 min 通 N<sub>2</sub> 热处理。在 Si(111)基片上的薄膜经 500℃、30 min 通 N<sub>2</sub> 热处理后,采用干涉显微镜测得膜厚为 950 nm。

在 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜中掺入 CdS,可以制得非线性光波导薄膜。在含有 Si、Ti 的先体溶液中加入 Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、去离子水、乙醇与硫尿的混合溶液或 Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、去离子水、乙醇与硫代乙酰胺的混合溶液中甩膜,用硫代乙酰胺作硫化剂的薄膜在二层以后,薄膜呈淡黄色;而用硫脲作硫化剂所制备的薄膜,则不明显。

用硫脲作为硫化剂, Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 和 SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 可能在含水的溶液中形成复杂的化合物<sup>[5]</sup>,此化合物在一定的温度下分解成 CdS,由于并不是所有的化合物都能分解而生成 CdS,因而在薄膜中的含量就较低。而用硫代乙酰胺作为硫化剂时,硫代乙酰胺在含水的溶液中水解而生成 H<sub>2</sub>S 气体,与 Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 反应,在溶液中直接生成 CdS,这样生成的量较多,因此,薄膜在两层以后略显淡黄色。但其溶液的放置时间较短,甩膜过程应控制在 30 分钟以内。作者在实验中所测得的数据都是用硫代乙酰胺作为硫化剂来获得的。

### 3 薄膜的结构及吸收光谱分析

图 2 所示为薄膜的 X 射线衍射谱(日本理学 D/Max-2400 型转靶 X-ray 衍射仪,条件:电压 40 kV、电流 120 mA、扫描速度 5°/min),由图可见,位于 20°~30°范围内的非晶峰是由 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 和玻璃衬底产生的,其不对称性以及 44°附近较宽的衍射峰(图中箭头所示位置)说明在 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜中有析出的微晶。但由于 CdO 和 CdS 的衍射峰处于相同的位置,还不能判定是否存在 CdS。为此,用拉曼光谱来确认。采用 Jobin-Yvon Ramanor U 1000 光谱仪。条件为:拉曼谱的激发光为 Ar<sup>+</sup> 激光器的 514.5 nm,散射光在垂直于入射光的方向接收,激光器的功率为 500 mW,扫描速度是 1 cm<sup>-1</sup>/s。如图 3 所示,300 cm<sup>-1</sup> 的强峰是 CdS 的长光声子峰,而在 600 cm<sup>-1</sup> 较弱的峰则是它的次长光谐波。可见,在 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜中确有 CdS 微晶的存在。由谢乐(Scherrer)公式,并利用 X 射线衍射谱的多峰分离法<sup>[6]</sup> 计算得到 CdS 微晶的晶粒尺寸小于 6 nm。

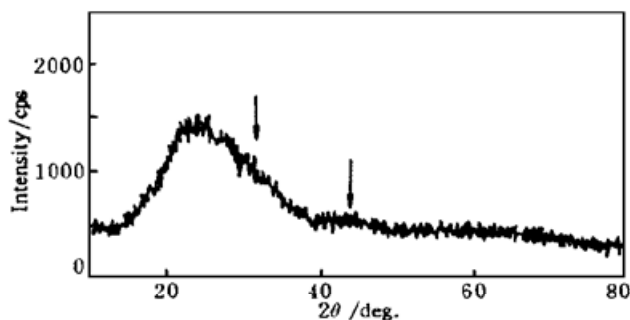


Fig. 2 The XRD spectrum of thin film

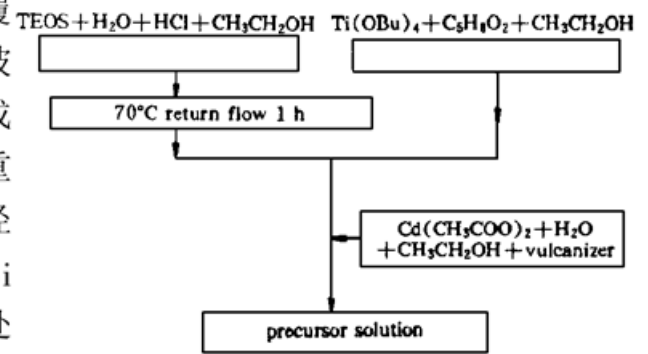


Fig. 1 The process of synthetic solution

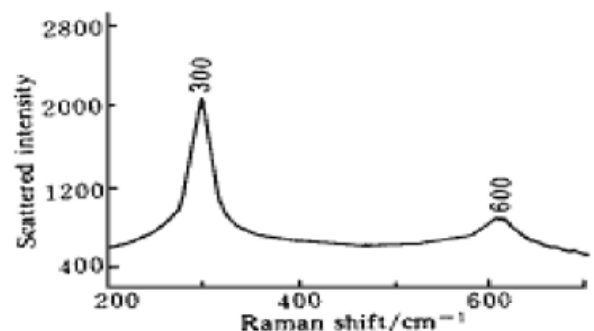


Fig. 3 Raman spectrum of thin film

图 4 为同一温度、不同热处理时间的吸收光谱。图 5 为不同温度、同一热处理时间的吸收光谱。

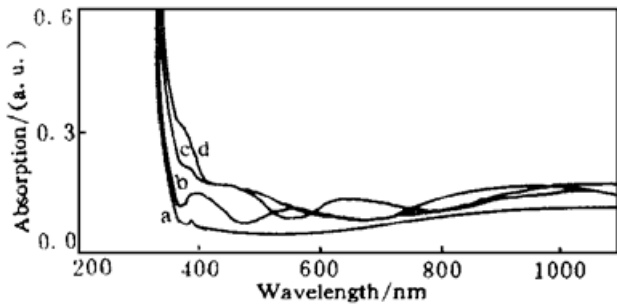


Fig. 4 Optical absorption spectrum for difference heat treatment time. a: 1h, b: 6h, c: 20h

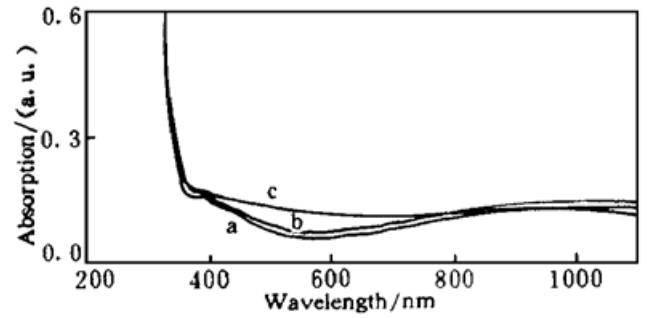


Fig. 5 Optical absorption spectrum at different heat treatment temperature. a: uncoated substracts, b: 400°C, c: 500°C, d: 550°C

由图可见,随着热处理时间和热处理温度的增加,吸收边发生红移。对于 II-VI 化合物半导体微晶的禁带宽度都高于其相应体材料的禁带宽度<sup>[6]</sup>,并且随粒子半径增大,禁带宽度减小,这是与量子尺寸效应一致的。不同热处理温度所引起的吸收边移动要比温度相同、热处理时间不同的吸收边移动明显得多。

#### 4 非线性光学性能分析

薄膜的非线性折射率采用 Z 扫描技术进行测量, Z 扫描测试系统的光源采用脉冲宽度为 8 ns、重复频率 1 Hz 的 GCR170 型调 Q Nd·YAG 激光器。样品沿光轴方向扫描,由计算机控制的步进电机驱动,用激光功率计来测量透射光的功率。系统对国际公认的标准样品 CS<sub>2</sub> 进行了测试,测得它的非线性折射率  $n_2 = (1.5 \pm 0.3) \times 10^{-11}$  esu,这与国际公认的结果相一致<sup>[7]</sup>,说明测试结果是可靠的。

图 6 为 CdS-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的 Z 扫描测试曲线,载玻片的非线性折射率很小,可忽

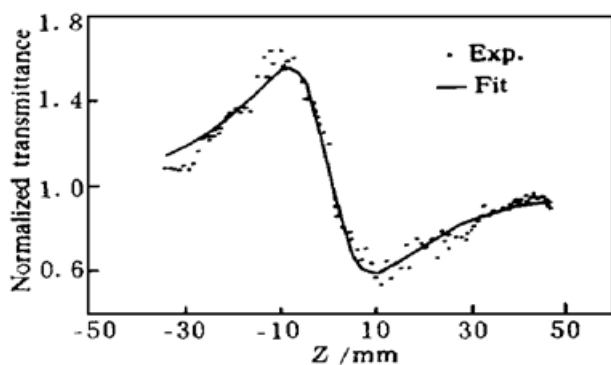


Fig. 6 Z-scan curve of thin films

略不计。由于在实验中采用了短脉冲激光测量,避免了热积累,可将热效应的影响降到最小。并且在入射光功率密度高的情况下,引起的大多不是热透镜效应<sup>[8]</sup>。通过热效应对非线性半导体纳米复合材料的作用机理也可定性地说温度影响并不是使非线性增强的主要因素<sup>[9]</sup>。通过对比实验,即对没有掺杂 CdS 微晶的 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜(同样的衬底)的 Z 扫描测量表明,没有非线性响应的信息。因此,由测试曲线可见,薄膜具有

较高的非线性光学性能。对其实验数据进行拟合,从而获得峰谷的差值  $\Delta T_{p-v}$ 。根据以下公式即可推算出薄膜的非线性折射率  $n_2$ :

$$n_2 = \frac{1.47 \times 10^{-15} \times n_0 \lambda \pi \omega_0^2 \Delta T_{p-v}}{(1-s)^{0.25} L_{\text{eff}} E}$$

式中,  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$  为样品的有效厚度,  $L$  为样品厚度,  $\alpha$  为线性吸收系数,  $E$  为

脉冲能量 70  $\mu\text{J}$ ,  $\lambda$  为入射光的波长选用 532 nm,  $\tau$  为激光输出的脉宽 8 ns, 根据实验数据推出薄膜的非线性折射率约为  $n_2 = -4.67 \times 10^{-7}$  esu。“ $\ominus$ ”表示薄膜是自散焦的。

**结 论** 用溶胶-凝胶方法在载玻片和 Si(111) 基片上制备了厚度为 950 nm 的非线性光波导薄膜, 并用拉曼光谱确认了薄膜中 CdS 的存在。薄膜在不同温度、同一热处理时间下的吸收边移动要比同一温度、不同热处理时间明显得多。采用 Z 扫描技术测定了薄膜的非线性折射率为  $-4.67 \times 10^{-7}$  esu。

### 参 考 文 献

- [1] H. Jerominek, M. Pigeon, S. Patela, CdS microcrystallites-doped thin-film glass waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1988, **63**(3): 957~ 959
- [2] Masayuki Nogai, Katsumi Nagasaka, Toshiaru Suzuki, Sol-gel synthesis of cadmium telluride-microcrystal-doped silica glasses. *J. Am. Ceram Soc.*, 1992, **75**(1): 220~ 223
- [3] H. Jerominek, S. Patela, M. Pigeon *et al.*, Nonlinear optical waveguides made of thin films of glass doped with semiconductor microcrystallites. *J. Opt. Soc. Am. (A)*, 1988, **5**(2): 496~ 505
- [4] Keiji Tsunetomo, Ryuichiro Shimizu, Masaki Yamamoto *et al.*, Structural and optical properties of semiconducting microcrystallite-doped SiO<sub>2</sub> glass films. *Proc. SPIE*, 1991, **1513**: 93~ 104
- [5] M. Krunk, E. Mellikov, E. Sork, Formation of CdS films by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 1986, **145**(7): 105~ 109
- [6] 刘鸿凌, 王飒飒, 张良莹等, 化合物半导体纳米复合材料的制备和结构及光学特性研究. 西安交通大学学报, 1995, **29**(9): 13~ 18
- [7] Hiroyuki Toda, Carl M. Verber, Simple technique to reveal a slow nonlinear mechanism in a Z-Scan like  $n_2$  measurement. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(19): 1379~ 1381
- [8] 田建国, 臧维平, 张光寅, 利用改进的 Z-scan 方法确定热致非线性. 物理学报, 1994, **43**(9): 1460~ 1465
- [9] 姚伟国, 石旺舟, 林揆训等, GaAs 颗粒镶嵌薄膜的非线性光学性质研究. 中国科学(A), 1996, **26**(7): 636~ 641

## Sol-Gel Preparation and Optical Nonlinearity of CdS Microcrystallite-Doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Thin Films

Zhai Jiwei Shi Wensheng Zhang Liangying Yao Xi

(*Electronic Materials Research Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049*)

(Received 28 May 1997; revised 9 December 1997)

**Abstract** Sol-gel technique was used to prepare thin films of CdS microcrystallite-doped SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> glass onto soda-lime glass substrates. Ti(OBu)<sub>4</sub>, TEOS and Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> were used as starting material for preparation of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> films in the attempt to optimize both thickness and optical properties. Thioacetamide and thiourea were used as internal source of sulfur to transform the Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> into CdS to enhance nonlinear optical behaviors. The presence of the CdS microcrystallites in the films was verified by using Raman spectroscopy. The evidence of size effects was apparent from the absorption spectrum of the thin films. The nonlinear refraction and nonlinear absorption of the thin films were tested by Z-scan technique.

**Key words** sol-gel, thin film, structure, absorption spectrum, optical nonlinearity.