

半导体中的非线性光学

王 威 礼

(北京大学物理系)

1961年, Franken首次从实验上观察到红宝石激光光束在石英中产生的倍频效应, 标志着非线性光学开始产生. 二十多年来, 人们进行了大量的实验和理论工作, 取得了很大进展, 例如, 借助混频、参量振荡和受激喇曼等非线性过程, 可以扩展相干辐射的波长范围, 并在一定的波长范围内实现了连续或准连续可调谐, 使非线性光学研究成果得到最直接应用. 同时, 非线性光学揭示了普通光学研究中所无法观察到的一系列新的物理现象, 成为研究原子、分子和固体的一种有力手段. 由于有关非线性光学的文章和著作^[1,2]已发表很多, 本文只就半导体中的非线性光学现象作一个简要的介绍, 并着重于说明其中的各种三阶非线性效应产生的机理.

一、半导体的非线性极化率

描述非线性光学过程中的一个最主要的物理量是介质的非线性极化率, 它可由电极化强度 $P(\omega)$ 按入射光场 $E(\omega)$ 的级数形式展开得出, 即

$$P(\omega) = \chi^{(1)}(\omega)E(\omega) + \chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2) + \chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3)E(\omega_1)E(\omega_2)E(\omega_3) + \dots, \quad (1)$$

式中 $\chi^{(1)}$ 是线性电极化率, $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 分别是介质的二阶和三阶非线性电极化率或称非线性电极化系数.

从晶体结构上来看, 半导体材料锗和硅具有金刚石结构, 碲化铅具有岩盐结构, 它们都是具有中心对称的晶体, 一般表现为只能产生三阶非线性光学效应. 而具有闪锌矿结构的 III-

V 族和 II-VI 族化合物半导体, 它们均不具有中心对称, 因此可以产生二阶和三阶非线性光学效应. 作为非线性光学介质, 半导体材料有比目前常采用的气体分子或各种金属蒸气远为高得多的原子密度. 此外, 利用半导体的各种能带、杂质态或激子态, 可实现光与半导体介质相互作用的共振或近共振非线性过程, 此时半导体材料的非线性电极化率与一般作为非线性光学介质的压电晶体 KDP (磷酸二氢钾) 或铁电晶体 LiNbO₃ (铌酸锂) 等的非线性电极化率相比要高出几个数量级.

许多物理学工作者曾经计算过各种半导体的非线性电极化率 $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$, 由于所用的计算方法不同, 其结果略有差异, 但和实验测量数据基本符合, 表 1 和表 2 分别列出了理论计算值和实验测量数据 (有关理论计算和实验测量方法的细节见文献 [3] 所引的原著).

二、半导体非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的产生机理

光学介质的电极化率可以表示为复数形式, 即 $\chi = \chi' + i\chi''$, 其实部和虚部分别与介质的折射率和吸收系数有关, 并且又通过 Kramers-Kronig 关系而互相关联着. 对于三阶非线性电极化率, 其实部 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 和虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 分别描述了依赖于光强的非线性折射率和非线性吸收. 它们非线性光学效应的实验研究中, 可以分别表现为光的自聚焦、光的自散焦、动态光学斯塔克效应、光学双稳态、介质对光的饱和和吸收、双光子吸收或受激喇曼散射效应等.

虽然随着激光技术的进展, 高功率的调 Q 和锁模技术已趋于完善, 但由于存在介质受强

表1 半导体 $\chi^{(2)}$ 的理论计算值和实验值*

半 导 体	理 论 值 $\chi^{(2)}(10^{-9}\text{esu})$							实 验 值
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	
InSb	33	-52	34	38	28.2	29	40	33
InAs	20	-30	16	19.2	15.7	17	24	20
InP	14	-	8	-	10.6	-	-	-
GaSb	8	-156	18	24	14.1	19	36	30
GaAs	10	-9	10	11.4	12.2	11	10	9
GaP	7	-	3.5	6.8	8.5	7.5	6.2	5.2
AlSb	3.5	-	-	-	11.1	-	-	-
BP	-	-	-	0.36	-	-	-	-
ZnS	-	-	1.25	1.7	1.6	4.3	1.7	1.7
ZnSe	-	-	2.15	2.8	1.9	6.3	3.0	2.2
ZnTe	-	-	3.15	6.0	5.3	11.2	7.3	7.3
CdTe	-	-	4.65	7.0	2.7	13.4	7.1	8.0
CuCl	-	-	-	0.64	0.4	-	0<	-0.4

* (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) 各栏中列出的数字是不同的物理工作者分别在 1966, 1968, 1969, 1970, 1971 年得到的理论计算值和实验值。

表2 半导体 $\chi^{(3)}$ 的理论计算值和实验值*

半 导 体	理 论 值 $\chi^{(3)}(10^{-14}\text{esu})$					实 验 值
	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)	
Si	-800	580	6000	960	510	600
GaAs	-1670	800	3000	1100	780	1200
Ge	-12,000	4000	21,000	4100	5100	10,000
InAs	-20,000	1550	-	-	37,000	-
PbS	-	-	-	-	280,000	-
InSb	167,000	5030	-	-	430,000	-

* (i), (j), (k), (l), (m), (n) 各栏中的数字是不同的物理工作者分别于 1968 年和 1970 年得到的理论计算值和实验值。

光辐照而引起损伤的问题, 所以为实现高阶非线性光学效应仍需使用高效能的非线性光学介质。按量子力学微扰理论, 可以得到以下的三阶电极化强度的表达式^[4]:

$$\begin{aligned}
 P^{(3)}(\omega) = & \sum_{ijkl} \frac{-1}{\hbar^3 m^4 \omega^4} \\
 & \times \left[\frac{P_{ij} P_{ik} \cdot E(\omega)}{(\omega_{ij} - \omega - \Gamma_{ij})} \frac{P_{kl} \cdot E(-\omega)}{(\omega_{kl} - \omega - \Gamma_{kl})} \right. \\
 & \left. \times \frac{P_{ji} \cdot E(\omega)}{(\omega_{ji} - \omega - \Gamma_{ji})} + \dots \right], \quad (2)
 \end{aligned}$$

上式是对单位体积内所有的 i, j, k 和 l 电子

态求和, P_{ij} 是动量矩阵元, $\hbar\omega_{ij}$ 是 i 和 j 两个态之间的能量差值, $\Gamma_{ij} (= 1/T_2)$ 是谱线的展宽宽度, 它和激发过程的相干弛豫时间互为倒数。由 (2) 式可以看出, 当入射光频电磁场的光子能量和介质中两个电子态之间的能量差值相接近或重合时, 将实现三阶非线性电极化强度或电极化率的共振加强, 使电极化率 $\chi^{(3)}$ 的数值有几个数量级的提高。许多半导体的禁带宽度、杂质能级与导带或价带之间的能量间距所对应的频率或波长又恰好在可见光或近红外光波段, 无疑地, 这又增加了半导体材料在非

线性光学中的实用价值。

以下就半导体中引起非线性电极化率的几种机理作简要的介绍:

1. 非谐振子模型

谐振子模型是人们最早用经典的观点来理解光和物质的相互作用的理论模型。一个质量为 m 的带电粒子束缚在平衡位置, 当偏离平衡位置为 x 时, 粒子将经受一个线性的回复力 $m\omega_0^2x$, 使带电粒子在光波场的作用下作简谐运动。如果增加光波场的强度, 带电粒子将在偏离抛物线型的位势中运动, 粒子所经受的是一个非线性的回复力 $m\omega_0^2x + max^2 + mbx^3$, 在包括阻尼项 $R\dot{x}$ 后, 根据牛顿运动方程, 可以写出非谐振子的运动方程:

$$m\ddot{x} + mR\dot{x} + m\omega_0^2x + max^2 + mbx^3 = eE. \quad (3)$$

若入射光波场 E 是由三个单色简谐波组成:

$$E = E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t + E_3 \cos \omega_3 t, \quad (4)$$

则 (3) 式的解 x 将是 $\pm 2\omega_1, \pm 2\omega_2, \pm 2\omega_3, \pm 3\omega_1, \pm 3\omega_2, \pm (\omega_1 + \omega_2), \pm (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \dots$ 等光波场频率的函数。按电极化强度的定义,

$$P(\omega) = \chi(\omega)E(\omega) = Nex(\omega), \quad (5)$$

可以推得非线性电极化率。采用非谐振子模型, 能够比较容易地理解各种倍频和混频现象的产生。这个模型成功地解释了分子晶体和离子晶体的红外非线性光学效应, 这是因为红外波段正是分子或原子振动光谱的范围。由于半导体中自由载流子仍然受到晶格格点上离子或原子核的束缚力影响, 所以非谐振子模型在一定程度上也可以近似地说明半导体中自由载流子所引起的非线性光学现象。

2. 导带的非抛物线型

这里所说的导带非抛物线型是指通常认为半导体导带电子的能量 E_c 和波矢 k 平方成正比的抛物线关系已不成立, 虽然, 形式上可写成:

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}, \quad (6)$$

但这里有效质量 m_c^* 不是常量, 它是能量的函

数, 即

$$m_c^* \simeq m_0^* (1 + E_c/E_g) = m_0^* [1 + (E_0/E_g) + m_c^* \dot{x}^2/2E_g], \quad (7)$$

其中 m_0^* 和 E_0 分别是导带底电子的有效质量和能量值, \dot{x} 是电子速度, E_g 是半导体禁带宽度。从 (7) 式可见, 导带的非抛物线型在窄禁带半导体中更为明显。所以, 在 n 型半导体中的电子在光波场的作用下, 电子在加速运动中将经历有效质量数值不断变化的过程, 把 (7) 式代入牛顿运动方程, 得

$$m_c \ddot{x} + m_c R \dot{x} = -e(E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t + E_3 \cos \omega_3 t), \quad (8)$$

从方程式等号左端 \dot{x}^2 和 \dot{x}^3 项的出现表示非线性现象存在。因此, 导带的非抛物线型是窄禁带半导体产生非线性光学效应的原因之一。1966 年, 美国贝尔实验室的 Patel^[5] 首次利用调 Q 脉冲 CO₂ 激光器的波长为 $10.6 \mu\text{m}(\omega_1)$ 和 $9.6 \mu\text{m}(\omega_2)$ 的两束激光, 分别在 n 型 InAs, InSb, GaAs 和 PbTe 的半导体材料中观察到波长为 $11.8 \mu\text{m}(\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2)$ 和 $8.7 \mu\text{m}(\omega_4 = 2\omega_2 - \omega_1)$ 的差频, 在 InAs 和 GaAs 中通过三倍频过程获得波长为 $3.53 \mu\text{m}$ 的近红外辐射。同时, Wolff^[6] 用导带的非抛物线模型较好地论证了这些非线性光学过程。

3. 等离子体效应

由等离子体产生的非线性光学现象早已为气体、金属和液体中的受激喇曼散射效应所证实^[7,8]。半导体中自由载流子引起的等离子体现象在反射光谱的实验中呈现为等离子体吸收边。等离子体的产生首先是由于入射光波场激发而造成大量的自由载流子, 这些自由载流子的数目 N 和吸收系数 α 、光强 I 、载流子寿命 τ 以及入射光波场光子能量 $\hbar\omega$ 满足以下的关系:

$$N = \alpha I \tau / \hbar\omega. \quad (9)$$

相应的自由载流子等离子体的折射率^[9]为

$$n^2 = n_0^2 - 4\pi N e^2 / m_c^* \omega^2, \quad (10)$$

其中 n_0 是介质的线性折射率, m_c^* 是自由载流子的有效质量, 考虑到介质的折射率包括线性和非线性两部分组成, 即

$$n = n_0 + n_2 l, \quad (11)$$

其中非线性折射率系数可由(10)式代入(11)式后得到

$$n_2 = -2\pi c^2 \alpha r / n_0 m_c^* \hbar \omega^3. \quad (12)$$

这样的自由载流子等离子体引起非线性折射率的产生,这一机理成功地解释了硅中的四波混频实验^[10],美国休斯实验室用 YAG 激光器波长为 1.06 μm 的激光,在硅中观察到四波混频现象。它是利用前向和后向泵光 E_1, E_2 以及探索光 E_3 投射在样品上(如图 1 所示),在

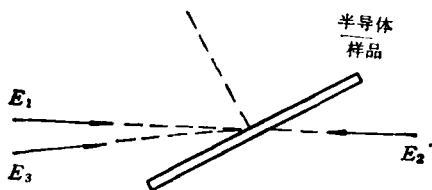


图 1 四波混频实验中,三个人射光波相对于半导体样品的取向

E_3 的相反方向上可获得四波混频信号 E_4 。四波混频信号的产生可理解为:在泵光的作用下,在半导体中由于光波场的激发产生大量自由载流子和形成等离子体,其空间分布取决于激光束所构成的相干光波场,结果导致半导体内非线性折射率的空间变化。因此可以认为,由于半导体内两束泵光的作用,产生了一个光栅,探索光被光栅散射和干涉,产生了第四个四波混频信号。

4. 动态 Burstein-Moss 效应

在高掺杂 n 型半导体材料中,早已观察到本征吸收限的波长随掺杂浓度的增加向短波长方向移动的实验事实。1954 年, Burstein^[11] 和 Moss^[12] 对这一现象作了如下的解释:高掺杂材料中的电子占据了导带底附近的能态,并在导带中填充到一定的深度,占据这些能态的电子将直接阻碍电子的进一步激发和填充。只有具有更高能量的光子才能把电子激发到上面的未被占据的能态(如图 2 所示),结果造成本征吸收限的波长向短波长方向的移动。吸收边移动的 Burstein-Moss 效应在 InSb 材料中最为显著,这是由于窄禁带半导体电子有效质量和导带的能态密度较小,只需少量的电子即可把导

带填满到一定的深度。

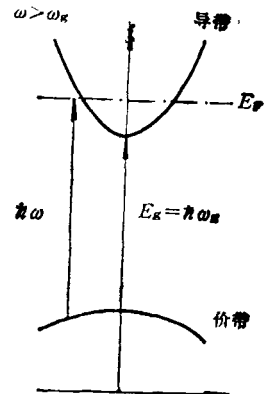


图 2 由于导带底电子的填充,引起本征吸收限向高频或短波方向的移动

同样,低掺杂半导体材料通过激光照射,光激发的非平衡载流子——电子也可以填充导带底的能态,这些能态上填充的电子也阻止了电子被进一步激发。导带的能态密度为

$$dn_c/dE_c = (8\pi/h^3)(2m_c^* E_c)^{1/2}. \quad (13)$$

若激光的光子能量为 $\hbar\omega$,则在导带底以上,在 $\Delta E = \hbar\omega - E_g$ 范围内的能态或可容纳的电子总数为

$$N = \int_0^{\Delta E} dn_c = \frac{8\pi m_c^{*3/2}}{h^3} \frac{2\sqrt{2}}{3} (\Delta E)^{3/2}, \quad (14)$$

代入普朗克常数 h 的数值,引入自由电子质量 m 后,上式可改写成

$$N = 4 \times 10^{21} \left(\frac{m_c^*}{m} \Delta E \right)^{3/2}. \quad (15)$$

再把(9)式代入,可得

$$\alpha = \frac{4 \times 10^{21} \times \hbar\omega \left(\frac{m_c^*}{m} \Delta E \right)^{3/2}}{I\tau}. \quad (16)$$

由此可见,随着入射光强的增加,半导体的吸收系数将减小,呈现出非线性吸收的效应,这就是动态的 Burstein-Moss 效应。

目前广泛用于红外探测器的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 三元化合物,其组分的变化可直接改变材料的禁带宽度。适当地选择组分,可以获得和 CO_2 激光器波长相匹配的窄禁带半导体,它具有较大的非线性光学效应,最近已在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 中观察到四波混频^[13] 和光学双稳态^[14]。随着三元化合物半导体的均匀性和稳定性等问题的彻底解决,这一类窄禁带半导体将

是很有前途的红外非线性光学介质。

5. 激子效应

1931年, Frankel 从理论上预言了半导体或绝缘体中有一种激发过程, 其中一个电子被一个离子所束缚而处于高能态, 但未达到导带。这一过程在半导体中可以具体描述为: 导带中的电子并不完全是自由的, 而是受价带中空穴的库仑相互作用力而结合在束缚状态中, 这种组态称为激子。激子在半导体中形成一系列类氢状态的激子态(如图3所示)。在吸收光谱的

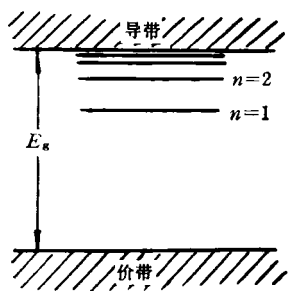


图3 半导体的激子态

实验中, 在本征吸收限的长波方向上, 可观察到激子吸收形成较窄的吸收线, 每条谱线对应于激子态的基态或受激态。最有说服力的实验证明是 Cu_2O 的吸收谱线图样。当温度为 10 K 和波长在 818nm 时, 在 GaAs 材料和分子束外延生长的 GaAs-AlGaAs 多层量子阱中都观察到激子吸收峰^[15,16], 并且呈现出明显的饱和和吸收, 其饱和参量为 $150\text{W}/\text{cm}^2$ 。饱和吸收产生的原因是, 增加激发光强后, 随着激子态浓度的增加, 激子态波函数的重叠和 GaAs 中电子-空穴等离子体的产生, 激子态的电子和空穴间的库仑引力将受到屏蔽和削弱, 结果导致激子吸收的饱和现象, 按 Kramers-Kronig 关系, 同时应该伴随着非线性折射率的产生。目前, 已利用 GaAs 做成了在可见光波段的本征型光学双稳态器件^[17], 它的工作原理是由非线性光学介质组成法-珀干涉谐振腔, 利用介质的折射率随光强变化的特点来改变光程, 在达到法-珀腔共振条件的前后, 可实现输出的透射光强从一个低数值到高数值的跃变, 使透射光强 I_0 与入射光强 I_i 之间的关系成为图4所示的迟滞回线

物理

的形状, 实现了对应于一个输入光强时, 存在两个稳定输出光强的光学双稳态。



图4 光学双稳态所对应的迟滞回线

6. 带尾结构

在低掺杂时, 半导体禁带中的杂质形成一系列分离的局部能级, 称为杂质能级。随着掺杂浓度的增加, 杂质波函数的交迭形成杂质带。如果进一步增加掺杂浓度, 则杂质势场互相交叠, 加上杂质分布的无规性及载流子之间的相互作用, 使高掺杂半导体能带与本征或轻掺杂时截然不同, 能带能态密度向禁带内拖尾而造成半导体中的尾带结构(如图5所示)。对于化

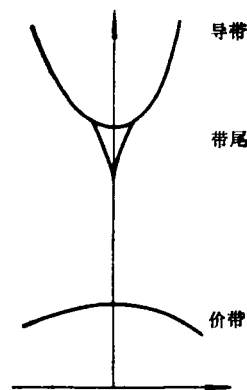


图5 高掺杂 n 型半导体的带尾结构

合物半导体, 在材料晶体的生长过程中往往形成大量的缺位和填隙原子, 即使在低掺杂时也有着这些热缺陷的不同程度的补偿。同样, 这些热缺陷也可以产生与杂质势场作用类似的效果而形成带尾结构。在带尾中能态密度远比导带或价带中的低, Burstein-Moss 效应也就更显著。另一个特点是, 光子能量可以在比禁带

宽度能量略低的情况下实现非线性光学的近共振增强效应。

由于杂质或热缺陷分布无规律,故一般难以从理论上给出精确的表达式,而采用分析原子或分子的非线性光学过程时常用的二能级系统^[18],再利用能级的碰撞展宽来近似地描述带尾的结构^[19]。最近,利用可调谐的连续 CO 激光器的 5.3 μm 波段,实现了光子能量接近温度为 77K 的 InSb 禁带宽度能量的近共振非线性效应,观察到了光学双稳态、光放大和光逻辑功能^[20,21],也从实验上观察到简并四波混频现象^[22]。

7. 热致折射率

激光 TEM₀₀ 基模光斑的光强分布是按高斯光束的形式。实验观察发现,这样的激光光束通过光学介质后波阵面会发生变化。其原因是介质折射率随光强而改变。若折射率随着光强的增强而增加时,高斯光束中心部分的光速将由于折射率的增大而减慢;反之,中心部分的光速会变快。前者产生自聚焦,后者产生自散焦。引起介质折射率变化的一种最大可能性是由局部范围的温度变化所造成,这种热致折射率的变化量,可表示为

$$\Delta n = \Delta T \frac{dn}{dT}, \quad (17)$$

这里 ΔT 是由于吸收激光能量而引起介质的局部升温, dn/dT 是由材料特性决定的折射率温度系数,据报道^[23],在半导体 ZnS 和 ZnSe 组成的多层干涉滤光片中,用 514.5nm 波长的氩离子激光器观察到工作在可见光波段的光学双稳态。

应当指出,上面介绍的几种可能的机理的研究还在不断发展,随着工作的深入,我们将会有更新的认识。尤其是最近数年来光学双稳态的发展,引起了各国物理工作者对半导体的非线性光学现象的重视,机理的研究工作在逐渐深入。

目前,在半导体光学双稳态的基础上已实现了光记忆、光放大、光鉴别、光限幅、光振荡和光逻辑等功能(如图 6 所示)。其主要特点是有

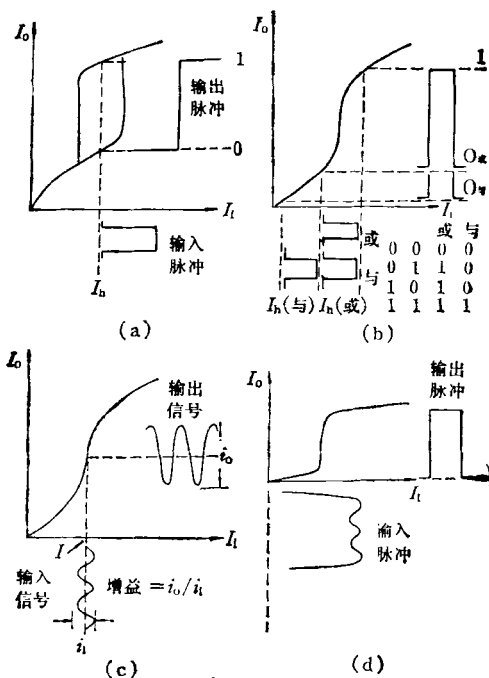


图 6 全光学元件的几种典型功能
1. 开关; 2. 逻辑; 3. 放大; 4. 限幅

比电子学元件快得多的开关速度,这些全光学元件将继续向微型化(μm)、快速(ps)、小开关能量(10^{-15}J)、小偏置功率(mW)、室温条件下工作和适于光导纤维损耗最小的 1.3 μm 波段工作,这些都说明半导体非线性光学特性具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] F. Zemike & J. E. Midwinter, *Applied Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons (1973).
- [2] 叶佩弦, *物理*, 11(1982), 129.
- [3] H. Rabin & C. L. Tang, *Quantum Electronics*, Vol. 1, *Nonlinear Optical*, Part A, Academic Press (1975).
- [4] P. A. Franken & J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.*, 35 (1963), 23.
- [5] C. K. N. Patel et al., *Phys. Rev. Lett.*, 17(1966), 1011.
- [6] P. A. Wolff & G. A. Pearson, *Phys. Rev. Lett.*, 17 (1966), 1015.
- [7] N. Bloembergen & Y. R. Shen, *Phys. Rev.*, 141 (1966), 298.
- [8] G. G. Comisar, *Phys. Rev.*, 141(1966), 200.
- [9] T. S. Moss et al., *Semiconductor Opto-electronics*, London Butter-Worths (1973), 41.
- [10] R. K. Jain & M. B. Klein, *Appl. Phys. Lett.*, 35

(下转第 626 页)