

# 半导体纳米材料非线性光学性质的研究进展\*

吴晓春 陈文驹

(南开大学现代光学研究所,天津 300071)

**摘要** 半导体纳米材料由于具有重要的理论研究意义和潜在的巨大应用前景而成为当今理论和材料研究的特点. 该文综述了半导体纳米材料非线性光学性质的研究进展.

**关键词** 半导体纳米材料, 尺寸效应, 非线性光学性质.

**Abstract** Nanometer-sized semiconductor material, due to its theoretical significance and application prospects, has recently become a hot topic both in theoretical research and material investigations. This report summarizes recent theoretical and experimental studies of the nonlinear optical properties of nanometer-sized semiconductor materials.

**Key words** nanometer-sized semiconductor material, quantum size effect, nonlinear optical properties.

1983 年美国 Hughes 研究所的 R. K. Jain 和 R. C. Lind 发表一篇论文,他们在市售的  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  半导体微晶掺杂的光学滤波玻璃上观测到了很高的三阶非线性光学效应( $\chi^{(3)}$  为  $1.3 \times 10^{-8}$  esu)和快速的光响应(ps 量级),可望在超高速的光运算、全光开关和光通信等方面具有广阔的应用前景.正是以这篇文章为契机,科学工作者们开始积极投身到这一领域中来,迄今为止,半导体纳米材料的研究已走过了 10 个年头,在材料制备、线性光学性质和非线性光学性质的理论和实验研究等方面都获得了长足发展.在此,我们综述一下半导体纳米材料非线性光学性质的研究进展,以期推动这一领域的进一步发展.

## 1 非线性光学现象

众所周知,光入射到介质,外加光场引起介质的电极化  $P$  可以表示成泰勒级数的展开形式:

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E \cdot E + \chi^{(3)} \cdot E \cdot E \cdot E + \dots,$$

$\chi^{(1)}$  为线性极化率,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  分别为二、三阶非线性极化率,  $E$  为总的光场. 在激光出现以前,由于没有足够强的光场,很难观察到非线性极化效应,即二阶以上的极化效应,因此当时认为非线性光学效应是不可能实现的. 随着激光的出现及首次在实验上观察到了二阶非线性的倍频效应,非线性光学开始蓬勃发展起来,迄今已有 30 多年的历史. 在此期间,各种非线性光学现象的物理本质已基本搞清楚了,科学家的研究兴趣正逐步转向寻找和设计合成具有特定功能的非线性光学材料,以实现各种非线性光学效应并付诸实用<sup>[1]</sup>. 当今的一个研究热点即是开发具有优良光开关、光运算和光传输特性的非线性光学材料,用光子型或光电混合型器件代替传统的电子器件,以满足未来高度信息化社会对高速传输、处理和运行大容量信息的要求. 而光兼备了并行性、高频性、宽频带、高速度和对电磁噪声的高抗性等大容量高速信息传输和处理的必需特性,因此在某种程度上可以说未来时代是光技术的时代,而支撑这种光时

\* 1994 年 12 月 13 日收到初稿,1995 年 2 月 23 日收到修改稿

代的光技术涉及到许多非线性光学过程. 寻找和设计合成具有优良特性的非线性光学材料就变得极为重要.

半导体纳米材料一般制备成球状, 具有中心对称性, 故不具有二阶非线性, 是一种三阶非线性光学材料, 三阶非线性材料已有许多种, 如: 有机物、高聚物、无机物、体相半导体材料等, 它们各有其长处, 半导体纳米材料由于其增大的三阶非线性极化率和较快的时间响应成为非线性光学材料家族中备受瞩目的新成员.

## 2 半导体纳米材料的非线性光学性质的理论进展

除了半导体纳米材料的线性光学性质的变化以外, 其非线性光学性质的改变在更高层次上预示了这类材料潜在的巨大应用前景. 弄清其光学非线性的机制并加以利用从而改善材料的非线性特性无疑是十分重要的.

半导体纳米材料的三阶光学非线性可以分为共振非线性和非共振非线性, 非共振非线性是指用低于纳米材料光吸收边的光照射样品后导致的非线性响应. 其非线性主要涉及局域场效应和电子结构的非谐性, 电子结构的非谐性来自电子云的扭曲, 因而非线性效应较小, 但这个过程相当快. 故非共振非线性的特点是非线性效应小, 光响应时间快, 光损失小, 属于一种被动非线性过程. 共振非线性源于电子在不同电子能级的分布而导致的电子结构的非谐性, 是指用高于吸收带边的光去照射样品导致的非线性响应, 这将引起电子结构较大的非谐性, 因而其非线性响应将显著增大, 与此同时响应时间变慢并由于吸收光造成损失, 这是一种主动非线性过程.

### 2.1 非共振区

D. Cotter 等讨论了纳米尺寸微晶非共振区的三阶光学非线性, 主要考虑了量子尺寸效应(球形粒子在无限深势阱)对非共振区  $\chi^{(3)}$  的影响<sup>[2]</sup>. 他们采用体相的两带有效质量模型给出跃迁能  $\Omega$  和动量矩阵元  $P$ , 用 Butcher 及其

同事的经典态求和公式求解  $\chi^{(3)}$ .

通过计算, 得出  $\chi^{(3)}$  随归一化的光子能量  $h\omega/E_g$  ( $E_g$  为体相带隙) 的变化如下: ( $\chi^{(3)}$  可以分成实、虚两部分,  $\text{Im}\chi^{(3)}$  为  $\chi^{(3)}$  的虚部, 主要指双光子吸收过程;  $\text{Re}\chi^{(3)}$  为  $\chi^{(3)}$  的实部, 主要是指折射率的变化).

对于  $h\omega/E_g < 1$ ,  $\text{Re}\chi^{(3)}$  总是负的, 并且随着  $h\omega$  增大而增大, 表现为自散焦非线性; 当  $h\omega/E_g > 0.56$  以后,  $|\text{Re}\chi^{(3)}|$  显著高于背景值, 此后  $\text{Im}\chi^{(3)}$  才表现出明显的强度;  $\text{Im}\chi^{(3)}$  比  $|\text{Re}\chi^{(3)}|$  小 4—14 倍; 随着粒径增大,  $\text{Im}\chi^{(3)}$  和  $|\text{Re}\chi^{(3)}|$  均增大.

对体相半导体材料, 当  $h\omega/E_g$  很小时,  $\chi^{(3)}$  为小的正值, 随  $h\omega/E_g$  增大,  $\chi^{(3)}$  也逐渐增大, 至双光子吸收附近时表现为一宽的共振峰, 然后又逐渐减小, 最后在双光子吸收和单光子吸收之间变成负值. 体相半导体  $\chi^{(3)}$  是  $\text{Re}\chi^{(3)}$  和  $\text{Im}\chi^{(3)}$  随机的结果, 因而  $\text{Re}\chi^{(3)}/\text{Im}\chi^{(3)}$  的比值变化不大; 而在微晶尺寸下由于量子尺寸效应的引入, 抑制了  $\text{Im}\chi^{(3)}$ , 使  $\text{Re}\chi^{(3)}/\text{Im}\chi^{(3)}$  增大, 使实际的光开关成为可能.

Y. Wang 主要从局域场的角度来考虑非共振非线性<sup>[3]</sup>. 半导体微晶通常分散在一个低折射率介质中, 因而当光通过时, 半导体微晶内部的电场将被增强, 从而导致非线性效应增强.

$$\chi^{(3)} \sim (Q_{\text{NF}})^{3/2},$$

式中  $Q_{\text{NF}}$  为局域场增强因子.

对于非共振非线性, 目前通常用 Z-SCAN 技术和简并四波混频技术(DMFW) 来测定. 尽管从理论上作了一些说明, 相应的实验工作还是很少的, 还需要进一步研究.

### 2.2 共振非线性

Y. Wang<sup>[3]</sup>给出了共振非线性的三个尺寸区域:

(1)  $R > a_B$  (弱受限区域),  $R$  为微粒半径,  $a_B$  为体相半导体激子玻尔半径. 在此区域, 非线性行为类似于体相半导体, 如图 1 所示. 最明了的机制就是带填充模型.

(2)  $R = a_B$  (中等受限区域). 在此区域, 由于表面积与体积之比进一步增大, 光生载流子

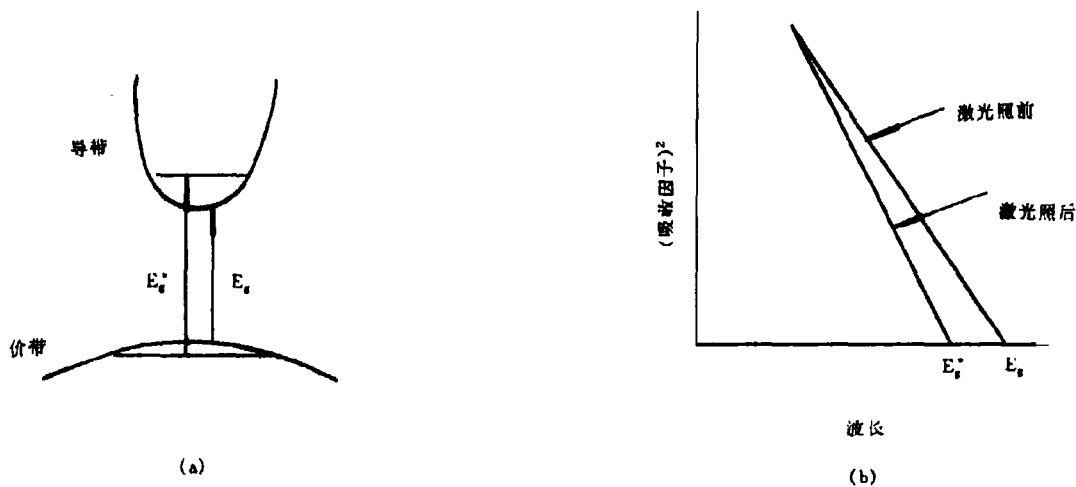


图1  $R > a_B$  区域的共振非线性

(a)体相半导体的带填充模型( $E_g, E_g^*$ 分别是光激发前和光激发后的带隙);  
 (b)接近带隙的“光漂白”行为,漂白表现为光照后吸收边的移动

在很短的时间内(ps)受陷于表面缺陷态,成为受陷载流子.这种受陷的电子-空穴对与激子相互作用,漂白了量子点中激子的吸收,导致激子振子强度的损失,从而导致非线性的变化.

(3)  $R < a_B$  (强受限)区域.在此区域量子点的能级可以看成一系列分立的能级,类似于分子体系,因此其处理与分子体系类似.非线性起因于基态电子吸收的漂白,如图2所示.

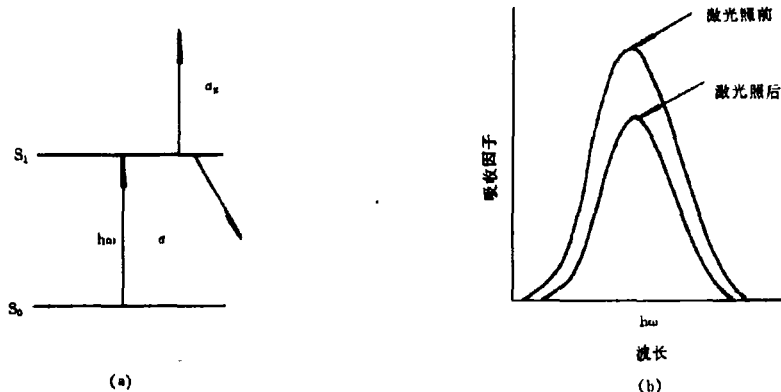


图2  $R < a_B$  区域的共振非线性

(a)类分子体系的三水平示意图( $\sigma_1, \sigma_2, \tau$ 分别相应于基态吸收截面、激发态吸收截面和激发态弛豫时间);  
 (b)分子类型电子跃迁的饱和和  $S_0-S_1$  跃迁光吸收的漂白(吸收因子的下降)

除此以外, Takagahara 还指出了另一个增大非线性的方法,即增大微晶在基质中的浓度,以致激子之间发生相互作用和能量转移,导致一个协同效应,增加了激子相干长度.

### 3 半导体纳米材料非线性光学性质的实验进展

#### 3.1 弱受限半导体微晶掺杂玻璃的非线性

实际上,正如在引言中所述,半导体纳米光

功能材料的研究起因于在实验上观测到了很高的三阶非线性和超快速的时间响应,因而其实实验研究更先于其理论研究.

半导体纳米材料非线性光学性质的实验研究由于制备上的原因基本上限于弱受限和中等受限的情况,而前者更多一些,研究重点放在共振非线性强度和光生载流子复合时间上.

### 3.1.1 三阶非线性强度的测定

半导体微晶掺杂玻璃中微晶尺寸较大,属于弱受限,因而其非线性起源类似于体相的带填充导致的吸收饱和.只不过在微晶尺寸下由于最低激子态激子振子强度的增大,因而吸收饱和导致的振子强度的损失也增大,因而三阶非线性极化率也比体相有所增大.

关于这类体系的非线性强度已进行了不少测量,如表 1 所示:

表 1 半导体微晶掺杂的玻璃的三阶非线性强度

项目	实验方法	$\chi^3$ (或 $n_2$ )
[4,5,6]	简并四波混频	$10^{-9}$ — $10^{-8}$ esu
[7]	法布里-珀罗干涉测量的透过特性	$2 \times 10^{-10}$ esu
[8]	特外曼-格林干涉测量技术	$n_2 = 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{kW}^{-1}$
[9,10]	法布里-珀罗双稳实验	$1.3 \times 10^{-9}$ esu
[11]	简并四波混频	$10^{-7}$ esu

由表 1 可以看出,微晶掺杂玻璃的三阶非线性强度比纯的块状半导体大.

### 3.1.2 载流子弛豫时间

#### (1) 带间载流子弛豫

半导体微晶掺杂的玻璃的非线性弛豫过程也已用 DFWM、时间分辨的光发射和泵浦-探测技术进行了较为广泛的研究,如表 2 所示.

从表 2 可以看出,在微晶掺杂的玻璃中, 25 卷(1996 年)第 4 期

表 2 半导体微晶掺杂的玻璃中载流子的弛豫时间

项目	弛豫时间 ( $\tau$ )	实验方法
[4]	光栅形成时间: <10 ns	简并四波混频 10 ns Q 开关 脉冲激光
同上	载流子复合时间: 亚纳秒量级	荧光衰减测量 180 ps 锁模 脉冲激光
[12]	载流子复合时间: 16—80 ps 光栅形成时间:30 ps 背景光栅形成时间:9 ns	荧光衰减测量 30 ps 锁模 脉冲激光
[13]	光栅形成时间: ps—ns 量级	简并四波混频 540 fs 锁模 脉冲激光
[15]	快衰减时间: 10 ps 慢衰减时间: 500 ps	泵浦-探测测量 200 fs 锁模 脉冲激光

非线性的弛豫过程具有双重时间特性,即快的 ps 衰减(相应于自由载流子弛豫过程)和慢的 ns 衰减(相应于受陷载流子的弛豫过程).正如上面所说,由于微晶尺寸的减小,对自由载流子而言,无论是辐射复合还是向表面的弛豫都变得更为有效,因而其弛豫过程大大加快,寿命显著缩短.受陷态来自于晶格和表面缺陷、组分振荡(带尾态)、异质原子或空位等,它们位于禁带内,是捕获自由载流子的有效陷阱.自由载流子一旦被受陷态所捕获,就成为受陷载流子,由于陷阱的稳定作用,其寿命远较自由载流子长,多在 ns 量级.

经过广泛的激光脉冲辐照,发现慢弛豫被压制,只有快弛豫保留了下来.这可能是自由载流子无辐射弛豫到受陷态或表面态后,发射声子,声子弛豫产生的热将导致局部结构的变化.这种局部结构的变化可以淬灭或消除受陷态,并产生额外的表面悬挂键,加速自由载流子的弛豫.

激发光的强度也影响自由载流子的弛豫.随着强度的增加,载流子弛豫加快,这可能源于

大的激发强度下产生的俄歇复合和增大的表面态复合。

(2)带内载流子弛豫

除了载流子的带间弛豫外,光生载流子通过与其他载流子的相互作用或发射 LO 声子弛豫到带极值处(导带底).这种带内载流子的

弛豫是 ps 量级的,可以用泵浦-探测瞬态光谱技术进行分析.通过用弱的探测来检测强泵浦所导致的吸收光谱的变化可以研究带内载流子的各种布居的变化.

综上所述,载流子各种可能弛豫过程可以用图 3 表示.

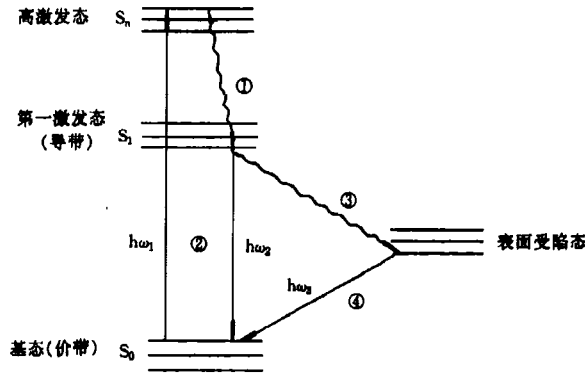


图 3 载流子各种可能的弛豫过程

①带内弛豫:在 100 fs 内通过载流子-载流子、载流子-LO 声子相互作用,耗散能量从非热平衡分布到准热平衡分布,然后从准热平衡分布在 750 fs—1 ps 内,主要通过发射 LO 声子冷却至晶格温度.

②从导带底到价带顶的带间弛豫:在 ps 量级多以荧光发射的形式复合.

③从导带底至受陷态的弛豫:在 fs 量级降低了光生载流子寿命和带间荧光效率.

④从受陷态到价态顶的弛豫:多以荧光发射或无辐射形式复合,时间在 ns 量级.

综上所述,在半导体微晶掺杂的玻璃中,半导体微晶的尺寸分布和颗粒粒度均较大,属于弱受限条件的情形.在这种微晶掺杂的玻璃体系中,一方面,微晶中载流子运动(电子和空穴)的受限导致了电子和空穴波函数交叠比体相材料有所增大,因而最低激子态振子强度增大,由态填充导致的非线性响应也增大,另一方面,由于微晶具有较大的表面积/体积比,电子-空穴对的无辐射表面复合的几率也相应增大,这两方面的因素都降低了纳米组分材料中的载流子的弛豫时间,使其从体相的几百 ps 到微晶中

的几十 ps.

3.2 中等程度受限半导体纳米材料的非线性

正如上面所讨论的,半导体微晶的非线性光学性质的实验研究大部分是关于熔融淬火玻璃法合成的 CdS<sub>2</sub>Se<sub>1-x</sub>微晶体系.由于微晶尺寸较大,其非线性机制类似于体相半导体的带填充机制.属于非线性理论预测中的第一种情形(即弱受限条件).

随着半导体纳米材料合成技术的发展,对于有较小尺寸和较窄尺寸分布的其他基质中微晶的非线性光学性质的研究也逐渐开展起来<sup>[16-17]</sup>.

E. F. Hilinski<sup>[15]</sup>等用皮秒泵浦-探测技术研究了 55 Å CdS 微晶沉积于聚合膜中的情形.微晶的尺寸与体相激子玻尔半径相近,属于中等尺寸受限的情况.他们的测定显示出在带隙附近存在较大的吸收因子变化.

依赖于自由载流子密度的带填充效应和激子吸收被自由载流子屏蔽是体相半导体共振非线性的主要机制.对于 55 Å CdS 而言,其自由电子平均寿命  $\tau < 2 \times 10^{-13}$  s,比激光脉宽

(30ps 和 10 ns)短得多,因而载流子密度依赖的带填充和激子屏蔽机制对非线性的贡献应该是很小的.

E. F. Hilinski 等利用带填充模型计算出用 10 ns, 0.2 mJ, 激光束半径为 1.1 mm 的脉冲激光在 480 nm 激发导致的在 480 nm 处的相对吸收变化仅为 0.39%, 大大低于实际观测到的 17% 的相对吸收变化. 由此认为其中主要的非线性机制不是带填充效应.

当存在自由载流子时, 激子的库仑相互作用将被屏蔽. 这种屏蔽降低了激子束缚能, 从而引起吸收光谱大的变化. 在目前的情形下, 因为自由载流子寿命远远短于激光脉宽, 因而这种激子屏蔽机制对非线性的贡献也较小, 只存在于激光脉冲持续时间之内.

最近在半导体量子阱结构非线性光学性质的研究中, 显示出激子漂白主要是由相空间填充(phase-space filling)和交换作用引起的<sup>[18]</sup>. 相空间填充导致的激子漂白来自于其他激子或自由载流子的存在使激子跃迁受阻, 而交换作用导致的激子漂白则来自于短程激子-激子、激子-自由载流子交换作用降低了激子束缚能. 基于和激子被其他载流子库仑屏蔽同样道理, 由于自由载流子和激子弛豫速度很快, 不可能达到足够高的浓度, 因而在微晶中这两种机制也可以排除.

以上的实验结果和理论计算表明: 这种大的非线性响应不能用体相载流子密度依赖的带填充模型进行解释; 激子-激子、激子-自由载流子相互作用导致的相空间填充和交换效应也不能解释实验数据; 只有激子-受陷载流子相互作用导致的激子吸收的漂白才能较好地解释实验数据, 这与上面谈到的中等受限条件下受陷载流子漂白激子吸收的理论预测是一致的.

综上所述, 由于受陷载流子存在, 又由于空穴具有较大的有效质量, 其波函数将局域于表面受陷电子附近, 因而最低激子态由于这种受陷载流子的存在将导致较大的振子强度的损失, 从而引起激子吸收的漂白; 导致大的共振非线性.

最近, 在另一种新的纳米材料  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  的实验上观测到了较低饱和光强下较大的三阶非线性, 引起了广泛关注<sup>[19]</sup>.

以上, 我们对半导体纳米材料非线性光学性质的理论和实验工作进行了总结. 在弱受限条件(如半导体微晶掺杂的玻璃) F, 其非线性类似于体相带填充效应. 在中等受限条件下(颗粒尺寸与体相激子玻尔半径相近), 其非线性机制来源于表面受陷载流子(主要是电子)对激子吸收的漂白, 激子吸收的漂白类似于简单分子体系的三能级(导带, 价带, 受陷带)饱和吸收系统. 实验结果与理论预测取得了较好的一致性.

从上面的结果可以看出, 半导体纳米材料非线性光学性质的研究已取得了不少进展, 但还有许多问题需要继续深入系统地进行研究, 如半导体纳米材料的非线性强度在每一种受限条件下随颗粒尺寸是如何变化的; 如何通过控制表面化学来控制材料的非线性. 由于合成方法的限制, 对强受限情况下的非线性光学性质的测量还未见报道, 另外, 所测试的纳米材料的范围也不够广. 总之, 半导体纳米材料非线性光学材料全面走向实用化还有许多工作要做.

## 参 考 文 献

- [1] W. J. Nie, *Adv. Mater.*, **5**(1993), 520.
- [2] D. Cotter, M. G. Burt and R. J. Manning, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1200.
- [3] Y. Wang, *Acc. Chem. Res.*, **24**(1991), 133.
- [4] K. R. Jain and C. R. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*, **73**(1983), 647.
- [5] K. R. Jain and B. M. Klein, *Optical Phase Conjugation*, ed. by Robert A. Fisher, New York, Academic Press, (1983).
- [6] K. R. Jain, *Optical Bistability IV*, eds. by W. Firth, N. Payghambarian and A. Tallet, Paris, Edition de Physique, (1988), c2-219.
- [7] B. Paniezlik, K. Nattermann and D. Von der linde, *Appl. Phys.*, **B38**(1985), 31.
- [8] R. G. Olbright and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 1184.
- [9] J. Yumoto, M. Mitsunaga and K. Kubodera, *CLEO Postdeadline Papers*, TH 15-1, (1982), 292.
- [10] J. Yumoto, S. Fukushima and K. Kubodera, *Opt. Lett.*,

- 12(1987), 832.
- [11] T. J. Remillard and G. D. Steel, *Opt. Lett.*, **13**(1988), 30.
- [12] S. S. Yao et al., *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 801.
- [13] N. Peyghambarian, R. G. Olbright and D. B. Fluegel, *IEQC Postdeadline Papers*, PD20, (1986).
- [14] D. Cotter, *IEQC Postdeadline Papers*, PD19, (1986), 51.
- [15] E. F. Hilinski, P. A. Lucas and Y. Wang, *J. Chem. Phys.*, **89**(1988), 3435.
- [16] V. S. Dneprovskii et al., *Solid State Commun.*, **81**(1992), 227.
- [17] Y. Wang and W. Mahler, *Opt. Commun.*, **61**(1987), 233.
- [18] Schmitt-Rink, D. S. Chemla, D. A. Miller, *Phys. Rev. B*, **32**(1985), 6601.
- [19] W. J. Blau, D. J. Cardin, *Mod. Phys. Lett. B*, **6**(1992), 1315.

## 基于加速器的原子物理学\*

陆福全 杨福家

(复旦大学物理二系, 上海 200433)

**摘要** 在简述基于加速器的原子物理学这门分支学科的形成过程和特点的基础上, 介绍它的主要内容和最新成果.

**关键词** 原子物理学, 加速器, 离子束

**Abstract** Accelerator based atomic physics is an important branch of atomic physics. A brief introduction to the history and latest developments of accelerator based atomic physics is given.

**Key words** atomic physics, accelerator, ion beam

基于加速器的原子物理学是物理学中一门新的分支学科. 它利用粒子加速器作为基本实验设备, 研究原子物理问题. 虽然基于加速器的原子物理学这一名词在 70 年代末才正式出现, 但是早在 30 年代初粒子加速器诞生不久, 就有人用它研究原子物理学问题. 当时人们不仅用质子, 而且用重离子研究粒子碰撞引起的原子的电离及随后发出的 X 射线. 但在 30—50 年代, 物理学家主要关心的对象已转向原子核物理. 到了 70 年代, 越来越多的小型加速器的主要研究领域逐步从核物理转向了原子物理<sup>[1]</sup>. 1976 年和 1981 年美国科学家先后撰写了数篇报告<sup>[2,3]</sup>, 明确了“基于加速器的原子物理学”这一概念, 对原子和分子科学中所形成的这个分学科作了较全面的评述. 全美研究理事会在给美国政府的建议书<sup>[4]</sup>中也对它的进一步发展提出了设想和建议.

基于加速器的原子物理学之所以得到重

视, 发展迅速, 并且成果显著, 是与它所具有优越性密切相关:

(1) 加速器输出束流中的离子处于孤独状态, 这是理想的实验条件.

(2) 加速器能产生周期表上所有元素原子的任何剥离度的离子. 使用电子束离子阱 (EBIT) 和电子回旋共振 (ECR) 离子源则可产生低能高电荷态离子束.

(3) 离子加速后具有一定加速度, 在运动方向上发生聚束效应 (velocity bunching), 使能散度降低. 一般几十 keV 的加速电压可使能散度降低 2—3 个量级.

(4) 离子与外束光相互作用或发射光辐射时, 存在多普勒效应. 利用多普勒位移可使光频率与原子跃迁能量匹配. 当离子束与光线共线

\* 国家自然科学基金资助项目, 国家教委博士点基金资助项目.

1994 年 11 月 7 日收到.