

ZnSe/SiO₂ 复合材料光学吸收特性的研究

郝海燕, 姚 熏, 万 幸, 汪敏强, 吴小清

(西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 采用溶胶-凝胶原位析晶法和高温还原热处理工艺制备了 ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料. 通过吸收光谱和 Z-Scan 技术对材料的光学吸收特性进行了表征. 在吸收光谱中, 不同 ZnSe 摩尔分数的样品的吸收边相对于 ZnSe 体材料发生了不同程度的蓝移, 蓝移量与复合材料中 ZnSe 纳米晶粒的尺寸有关, 根据量子尺寸效应估算了复合材料中 ZnSe 纳米晶粒的平均尺寸大约为 3~4 nm. 利用 Z-Scan 技术测定了 ZnSe 摩尔分数为 0.01 和 0.03 的 ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料的双光子吸收系数. ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料在不同强度的入射光的激发下其出射光强度与入射光强度之间的关系呈现光学限幅特征, ZnSe 摩尔分数为 0.01 的样品的限幅阈值为 5 962 GW/m², 嵌位输出值约为 4 800 GW/m², 限幅的破坏阈值为 12 400 GW/m².

关键词: ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料; 光学吸收; 光学限幅

中图分类号: O437 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2005)12-1391-05

Optical Absorption Properties of ZnSe /SiO₂ Nanocomposites

Hao Haiyan, Yao Xi, Wan Xing, Wang Minqiang, Wu Xiaoqing

(Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of Education Ministry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: ZnSe/SiO₂ nanocomposites were prepared by sol-gel method and in-situ growth technique. The produced nanocomposites were characterized by ultraviolet visible spectrometry(UV-vis) absorption spectrum and Z-Scan technique. Compared to the ZnSe bulk materials, the absorption edge shifts to shorter wavelength in UV-vis spectrum of the nanocomposites. The shifts are closely related with the sizes of ZnSe nanocrystals. In term of the quantum size effect the average sizes of ZnSe nanocrystals were estimated about 3-4 nm. The two-photons absorption coefficients of nanocomposites with 0.01 and 0.03 molar fraction of ZnSe were obtained by Z-Scan system. Besides, the relation between the incidence laser intensity and the reflect laser intensity was investigated. The result shows itself optical limit properties. Of the samples of 0.01 molar fraction of ZnSe concerned, when the limitation threshold of input laser intensity is 5 962 GW/m², the clamping output intensity is 4 800 GW/m², the output intensity keeps stable as the input intensity increases even more. The limit damage threshold of intensity is 12 400 GW/m².

Keywords: ZnSe/SiO₂ composites; optical absorption; optical limitation

半导体纳米微晶与玻璃相复合, 可形成纳米微晶玻璃复合材料. 目前, 采用溶胶凝胶技术将纳米半导体掺杂在玻璃相中形成的 II-IV 族纳米复合材料有 ZnS/SiO₂^[1]、CdS/SiO₂^[2]、CdSe/SiO₂^[3]、CdTe/SiO₂^[4] 等, 它们在吸收限附近的强光作用下具有高的光学非线性^[5,6]. 由于 ZnSe 纳米复合材料复杂的

制备工艺及其稳定性等因素的影响, 目前对 ZnSe 纳米复合材料的非线性研究较少. ZnSe 体材料激子波尔半径 $a=3.3$ nm, 当掺杂于凝胶玻璃中的 ZnSe 纳米晶体尺寸与体材料的激子波尔半径相当或更小时, ZnSe 纳米晶体内的载流子受到 SiO₂ 的三维强限域效应以及量子尺寸效应的影响, 使 ZnSe 体材料

准连续的能带结构分裂成分立的能级结构,从而导致半导体纳米晶体相对于体材料具有更强的三阶非线性响应、较低的吸收强度、皮秒级的响应等特点,具有很高的研究和应用价值。

本文采用溶胶-凝胶法制备了 ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料,并对其光学吸收特性进行了研究。

1 样品的制备及表征技术

1.1 样品的制备

SiO₂ 先体溶胶的制备是以分析纯的正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇(EtOH)和去离子水为原料,1 mol/L的HCl为催化剂。在实验过程中按摩尔比 $X_{\text{TEOS}} : X_{\text{H}_2\text{O}} : X_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} : X_{\text{HCl}} = 1 : 4 : 4 : 0.025$ 配置 SiO₂ 胶体溶液,将其充分搅拌,使液相分散均匀后,再引入 Zn(CH₃COO)₂ 和 H₂SeO₄ 的溶液,搅拌均匀后,形成先体溶液。将先体溶液放置于 35 °C 的恒温箱中凝胶,然后将所得的湿凝胶置于 500 °C 还原炉 CO 还原气氛中进行还原,即可得到 ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料。

1.2 性能表征

吸收光谱测量采用日本 Jasco 公司生产的 UV-570 型分光光度计,测量的波长的范围为 200~800 nm。非线性吸收特性测量采用 Z-Scan 系统,激光光源为调 Q Nd:YAG 激光器的二次倍频光,具有 TEM₀₀ 高斯输出模式,激光波长为 0.532 μm,脉冲宽度为 7 ns,焦点处的束腰半径为 25 μm。

2 测试结果与讨论

2.1 吸收光谱分析

ZnSe 体材料为直接带隙半导体材料,其禁带宽度 $E_{g,b}$ 为 2.58 eV,吸收边波长在 480 nm。ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料的吸收光谱与体材料不同,如图 1 所示,其中 X_{ZnSe} 为样品中 ZnSe 的摩尔分数。从图 1 中可以看出,纯 ZnSe 晶体的吸收边在 480 nm, SiO₂ 凝胶玻璃在大于 300 nm 波长的范围内没有吸收边,说明在 400~450 nm 波长范围内的吸收边为 ZnSe 纳米晶体的吸收。ZnSe 摩尔分数分别为 0.01、0.03、0.05 的样品的吸收边相对于体材料发生了不同程度的蓝移,并随着掺杂浓度的减小蓝移量增大。根据满带模型理论^[7],导带的高载流子密度会导致透射光强随吸收的变化而变化,激发到导带的载流子通过声子的辅助,带内散射快速弛豫到带边,占据导带的最低允许能态,阻止了带边能级的跃迁,从而引起了 ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料吸收边的蓝移。蓝

移的程度与纳米晶的尺寸分布及大小等因素有关。

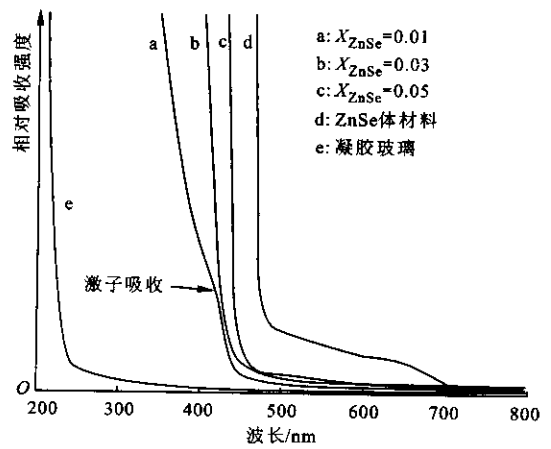


图 1 不同 ZnSe 摩尔分数的纳米复合材料吸收光谱

单一尺寸的 ZnSe 纳米晶体的吸收谱理论上是一系列的激子吸收峰,禁带宽度是指 ZnSe 纳米晶体中最低激子跃迁的能量,但实际测得的 ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料的吸收光谱却由于材料中 ZnSe 纳米晶粒的尺寸分布宽,使分立的吸收峰相互重叠,形成类似于体材料的吸收边。图 1 中曲线 a 为 ZnSe 摩尔分数为 0.01 的样品的吸收边,在 424 nm 处有 1 个明显的肩峰,肩峰的位置与二阶微分谱中第 1 个波谷的位置相对应,可断定肩峰位置为激子吸收峰^[8](见图 2)。这是由于复合材料中对应于 ZnSe 纳米晶粒平均尺寸附近的纳米颗粒数目很大,激子吸收中第 1 级跃迁的几率也很大所致。平均尺寸的纳米晶粒所对应的最低激子的跃迁能量为 2.92 eV,而图 1 中 b、c 曲线的吸收边比较陡峭,没有出现类似曲线 a 在 424 nm 处的肩峰,这是因为随掺杂浓度的增大,ZnSe 纳米晶粒尺寸分布比较宽,其分立的能带吸收峰会相互重叠,掩盖了激子吸收的特征,并且 ZnSe 纳米晶体含量的增加会在一定程度上提高线性吸收,使 ZnSe 晶格振动增强,吸收边展宽,从而形成一个连续的吸收带。

对于直接带隙的 ZnSe 半导体材料,当 $h\nu \geq E_{g,b}$ 时,吸收边附近的光学吸收系数 α 为^[9]

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_{g,b}), h\nu \geq E_{g,b} \quad (1)$$

式中: A 为常数; h 为普朗克常数; ν 为频率; $E_{g,b}$ 为体材料的禁带宽度。根据式(1)作 $\alpha^2 - h\nu$ 图,用直线拟合实验数值,外延至与横坐标轴相交,其交点的横坐标可近似为纳米晶的禁带宽度 E_g 值,见图 3。

由于量子尺寸效应的影响,使不同尺寸的 ZnSe 纳米晶粒的吸收带分裂为大量的微带结构。L. Brus

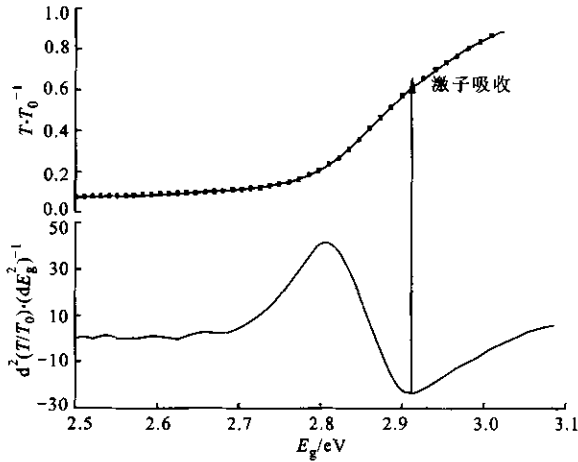


图 2 X_{ZnSe} = 0.01 样品的吸收光谱和二阶微分谱

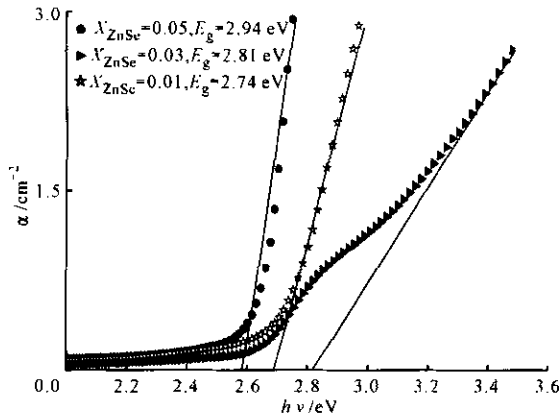


图 3 不同 ZnSe 摩尔分数样品的 $h\nu-\alpha^2$ 的关系曲线

利用有效质量模型研究了半导体量子点的电子结构,并给出了纳米晶体禁带宽度 E_g 与量子点尺寸之间的关系^[10]

$$E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R} + E_{g,b} \quad (2)$$

式中: m_c^* 、 m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量; ϵ_2 为纳米晶体的相对介电常数; R 为纳米晶粒半径; e 为元电荷;等号右边第 1 项为载流子动能限域项,第 2 项来源于电子与空穴之间的库仑引力.由于纳米晶粒的周围介质的介电限域的影响相对于载流子动能限域项和库仑项来说是一个较小的量,因此可在此忽略. ZnSe 体材料各物理参数为: $m_c^* = 0.17m_0$ (m_0 为电子惯性质量), $m_h^* = 0.6m_0$, $\epsilon_2 = 8.1\epsilon_0$ (ϵ_0 为真空介电常数). 将以上参数带入式(2),可得 E_g 与 ZnSe 纳米晶粒的半径理论关系,见图 4. 根据图 2 外推可得到不同掺杂浓度的 ZnSe 纳米晶体的禁带宽度,由图 4 的理论曲线估算出掺杂在 SiO₂ 基质材料中的 ZnSe 纳米晶粒的平均尺寸在 3~4.5 nm.

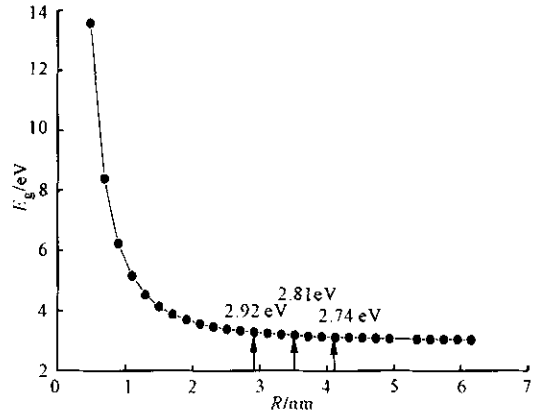
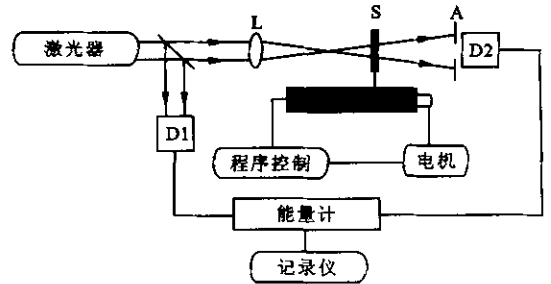


图 4 纳米晶粒半径和 E_g 的关系

2.2 非线性吸收分析

2.2.1 实验原理 ZnSe 半导体材料的非线性吸收主要包括饱和吸收和多光子吸收过程.当入射光子的能量大于半导体体材料的禁带宽度时,发生饱和吸收,而入射光子能量小于半导体禁带宽度时,发生多光子吸收,在 $E_g/2 < h\nu < E_g$ 时,双光子吸收起着重要的作用.采用 Z-Scan 技术对 ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料的非线性吸收进行了研究,实验的光路图见图 5.



D1、D2 为能量计;L 为透镜;A 为光阑;S 为样品

图 5 Z-Scan 装置图

在开孔 Z-Scan 过程中,假设所有透过样品的能量都被能量计 D2 接收,那么透过率仅与样品非线性吸收有关.归一化能量的透过率^[11]

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad |q_0| < 1, m = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

式中: $q_0(z, t) = \frac{\beta I_s(t) L_{eff}}{(1+z^2/z_0^2)}$, β 为双光子吸收系数, L_{eff} 为样品有效厚度, $L_{eff} = (1-T)/\alpha$, 其中 T 为波长为 532 nm 下的透过率, $I_s(t)$ 为样品内瞬时输入的光强, z_0 为光束的衍射长度, z 为样品的位置; S 为光阑大小,当光阑完全打开对光束没有任何遮

拦时,其透光直径为无穷大,则 $S=1$ 时,称为开孔。取式(3)的前 4 项对测试的实验数据进行拟合,可得到三阶非线性吸收系数 β 的值。

2.2.2 双光子吸收系数 β 的确定 ZnSe 纳米晶体掺杂在 SiO₂ 凝聚玻璃中,由于 ZnSe 纳米晶体的活性比较高,在 ZnSe 纳米晶体界面,Zn 离子易与 Si—O 结构中的 O 结合,导致 ZnSe 纳米晶体中存在 Zn 空位,当样品在有氧气氛下,更易发生光致腐蚀,使样品中 ZnSe 浓度降低,杂质浓度增大。ZnSe 摩尔分数为 0.03 样品的制备过程中,通过在先体溶胶配制时增加过量的 Zn 来提高样品的稳定性,但是 Zn 过量会对线性吸收系数 α 和非线性吸收系数 β 的测定造成一定的影响。

采用 Z-Scan 系统对 ZnSe 摩尔分数为 0.01 和 0.03 样品的非线性吸收系数进行测量。当样品沿着 Z 轴移动,在靠近光束焦点的位置,随着光强的增加,光线的透过率下降,曲线呈现谷的特征,说明了非线性吸收的存在,测定结果见图 6。根据式(3)对实验数据进行归一化拟合,在焦点处的入射光强为 3 600 GW/m²,摩尔分数为 0.01 样品的拟合双光子吸收系数为 0.363 4 m/GW;在 ZnSe 摩尔分数为 0.03 的样品中,Zn 与 Se 的摩尔比为 3 : 3.5,归一化拟合得到双光子吸收系数为 0.470 5 m/GW。复合材料中的非线性吸收与 ZnSe 纳米晶的浓度、晶粒尺寸等因素有关。表 1 列出了相同热处理条件不同掺杂浓度样品的 Z-Scan 测试结果。

2.2.3 入射光强度对非线性吸收的影响 假定样品在 Z-Scan 测试过程中只存在双光子吸收,在入射光强度 I_i 变化时,双光子吸收系数 β 并不随入光强的变化而变化。那么,理论上出射光强 I_o 与入射光强 I_i 的关系为

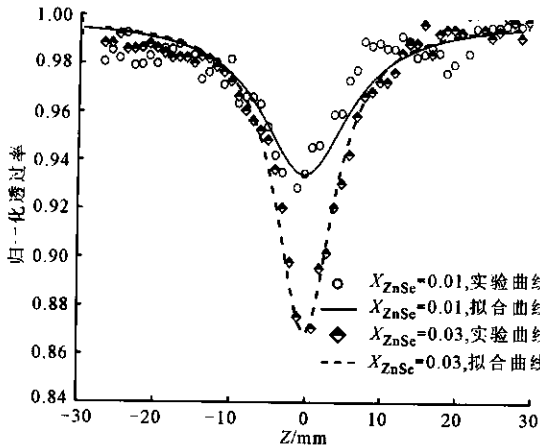


图 6 ZnSe 摩尔分数为 0.01 和 0.03 样品的 Z-Scan 归一化透过率曲线

表 1 Z-Scan 测试结果

X_{ZnSe}	$X_{Zn} : X_{Se} : X_{Si}$	$T/\%$	D/mm	α/mm^{-1}	$\beta/cm \cdot GW^{-1}$
0.01	1 : 1 : 100	93	0.485	1.50	0.363 6
0.03	3.5 : 3 : 100	91	0.420	2.25	0.321 0
0.03	5 : 3 : 100	82.5	0.465	4.14	0.470 9
0.03	6 : 3 : 100	81	0.610	3.45	0.180 8

$$I_o = \frac{I_i e^{-\alpha L}}{1 + \beta I_i (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha} \quad (4)$$

式中: L 为样品厚度,理论计算时采用表 1 中 ZnSe 摩尔分数为 0.01 样品的相关数据。实验时,将样品放置在图 5 光路的焦点处,改变入射光能量,通过 D2 来探测透射光能量。ZnSe 摩尔分数为 0.01 的样品的测定结果和理论结果见图 7。由图 7 可以看出,

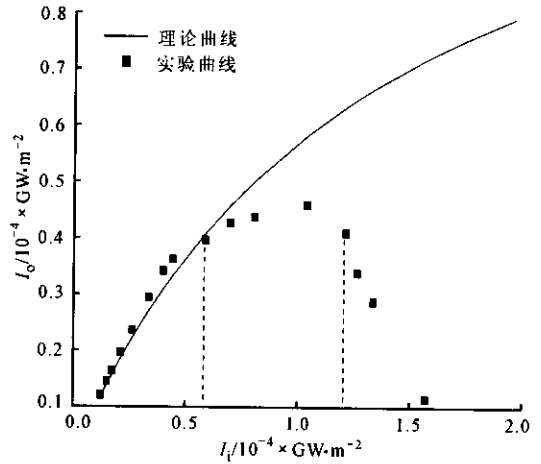


图 7 ZnSe 摩尔分数为 0.01 的样品 I_i-I_o 的关系曲线

入射光强度较弱时,透射光强度随着入射光强度的增加而增加,当入射光强度增加到 6 000 GW/m² 时,透射光强度的实验值要低于理论值,在 6 100~12 400 GW/m² 之间,透射光强度随入射光强度的增加变化不大。当入射光强度大于 12 400 GW/m² 时,此时透射光强迅速下降,并最终维持在一个很低的光强度上。在测试的光强度范围内,ZnSe/SiO₂ 复合材料的出射光强度与入射光强度之间的关系呈现光学限幅特征,限幅阈值为 6 000 GW/m²,嵌位输出值约为 4 800 GW/m²,限幅的破坏阈值为 12 400 GW/m²。理论计算是假设只有三阶非线性吸收存在的情况,而实验结果与理论计算相差较大,说明入射光能量增大时,吸收除了双光子吸收外还存在其他的吸收机制:① ZnSe 纳米晶体在光的诱导下易产生能级缺陷,入射光强度增大会加速能级

缺陷的产生,使缺陷能级上的载流子数目增加,缺陷能级上载流子激发态的吸收属更高阶的非线性过程;②ZnSe 纳米晶在强光照射下在有氧气存在的环境中发生了化学变化,具体的机制还需要进一步研究。

3 结 论

(1)采用溶胶凝胶法制备了 ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料。在吸收光谱中,由于 ZnSe 纳米晶的量子尺寸效应使其相对体材料的吸收边发生了明显的蓝移。由蓝移量估算了 ZnSe 的纳米晶粒尺寸。

(2)利用 Z-Scan 技术测得 ZnSe 摩尔分数为 0.01 和 0.03 的样品在不同工艺条件下的双光子吸收系数。

(3)入射光强度的变化使 ZnSe/SiO₂ 纳米复合材料表现了不同于双光子吸收的非线性吸收特性,透射光强与入射光强之间的关系呈现光学限幅特征,ZnSe 摩尔分数为 0.01 样品的限幅阈值为 5 962 GW/m²,嵌位输出值约为 4 800 GW/m²,限幅的破坏阈值为 12 400 GW/m²。

参考文献:

- [1] 鲁圣国,张良莹,姚 熹. ZnS/SiO₂ 纳米复合材料的制备结构和性能分析[J]. 硅酸盐学报,1997,25(3):274-280
- [2] Nogami M, Nagasaka K, Takata M. CdS microcrystal-doped silica glass prepared by the sol-gel process [J]. J Non-Cryst Solids,1990,22(1):101-106.
- [3] Nogami M, Suzuki S, Nagasaka K. Sol-gel processing

- of small-sized CdSe crystal-doped silica glasses [J]. J Non-Cryst Solids,1991,135(2-3):182-188.
- [4] Nogami M, Nagasaka K, Suzuki S. Sol-gel synthesis of cadmium telluride microcrystal-doped silica glass [J]. J Am Ceram Soc,1992,75(1):220-223.
- [5] Wang Yunpeng, Wang Mingqing, Yao Xi, et al. Non-linear optical absorption of ZnSe nanocrystals embedded in silica glasses [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 268(3-4):575-579.
- [6] Wang Yunpeng, Yao Xi, Wang Mingqing, et al. Optical responses of ZnSe quantum dots in silica gel glasses [J]. Journal of Crystal Growth,2004, 268(3-4): 580-584.
- [7] 赵青春. 纳米复合材料的光学非线性研究[D]. 西安:西安交通大学电子与信息工程学院,1995.
- [8] van Stryland E W, Bahae M S. Z-scan measurement of optical nonlinearities characterization [J]. Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials, 1998,18(3):655-692.
- [9] 刘恩科,朱秉升,罗晋生,等. 半导体物理学[M]. 北京:国防工业出版社,1999.
- [10] Brus L E. Electron-electron and electron-hole interaction in small semiconductor crystallites; the size dependence of the lowest excited electronic state [J]. J Phys Chem,1984,80(9):4 403-4 413.
- [11] Ekimov A L, Hache F, Schanne-Klei M C, et al. Absorption and intensity-dependent photo-luminescence measurements on CdSe quantum dots; assignment of the electronic transitions [J]. J Opt Soc Am B,1993, 10(5):100-107.

(编辑 刘 杨)

【文摘预登】

具有量子修正功能的三维蒙特卡罗 MOS 器件模拟

李尊朝¹, 蒋耀林¹, 饶 元²

(1. 西安交通大学电子与信息工程学院, 710049, 西安; 2. 清华大学信息科学与技术学院, 100084, 北京)

为了处理纳米 MOS 场效应管的量子效应,在蒙特卡罗模拟中引入有效势量子修正,并提出了基于 PC 机群的三维并行模拟算法。该算法在每个节点应用多层网格法求解一个子区域内各网格点的 Poisson 方程,采用有效势法进行量子修正,并跟踪模拟一组带电粒子的加速飞行和随机散射运动,使各节点的负载始终保持平衡。模拟实例表明,引入有效势修正的蒙特卡罗模拟结果与薛定鄂方程吻合得较好,所提并行算法也具有较高的加速比。