

InP 纳米颗粒的超快动力学和光学非线性

李 丹¹, 杨合晴², 梁春军¹, 钱士雄³

1. 北京交通大学物理系, 北京 100044

2. 陕西师范大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710062

3. 复旦大学物理系, 上海 200433

摘 要 通过飞秒泵浦-探测方法测量了波长为 800 nm 时 InP 半导体纳米颗粒激发态的瞬态动力学过程。观察到一个快速的光致漂白建立和一个漂白的恢复过程, 分析饱和吸收的来源可能是带填充效应引起跃迁的饱和吸收。对于漂白恢复中的快过程是由于自由载流子的弛豫, 而慢成分是由于光激发载流子在很短的时间内受陷于表面态形成的限域载流子的弛豫。通过飞秒光克尔效应(OKE)方法测量材料的超快非线性响应曲线, 计算了材料的光学三阶非线性极化率, 分析了非线性的来源。

主题词 InP; 纳米颗粒; 飞秒; 泵浦-探测; 光学非线性

中图分类号: O472⁺.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)09-1742-04

引 言

由于载流子的三维限制效应和较大的比表面积, 使半导体纳米颗粒具有许多不同于体材料的光学特性, 由于其在光子学器件方面潜在的应用前景, 引起人们很大的研究兴趣, 对于 II-VI, III-V, 和 I-III 半导体量子点材料的超快非线性光学性质研究已有很多报道^[1, 2]。InP 纳米晶是研究较为广泛的一种半导体纳米材料。III-V 族纳米晶的制备主要有自组织生长技术^[3]和有机液相合成法^[4, 5]。自组织生长技术使用的原料大都是金属有机化合物, 反应条件苛刻, 所用设备昂贵。而有机液相合成法主要采用高沸点的有机溶剂作反应介质, 这些反应一般需要高沸点的有机溶剂在高温高压下进行, 而且还要干燥无水, 反应条件十分苛刻。利用溶胶-凝胶法制备的 InP 纳米颗粒复合的 SiO₂ 纳米复合材料设备简单, 反应温度低(200~450 °C), 而且利于制成光学器件。本文通过溶胶-凝胶法制备了 InP 纳米颗粒复合的 SiO₂ 溶胶-凝胶玻璃材料, 并通过时间分辨光谱和飞秒泵浦-探测技术研究了 InP 纳米颗粒的激发态动力学过程, 利用飞秒光克尔效应方法研究材料的非线性光学响应。

1 实 验

铟和磷是很好的玻璃形成体, 如果选择合适的磷原和铟原, 把它们加入到正硅酸乙酯的水解体系中, 通过溶液的水

解、缩聚反应制得掺杂有铟和磷的凝胶, 经过老化、干燥, 再在空气气氛中进行热处理使得凝胶中的有机物充分燃烧制得 In₂O₃-P₂O₅-SiO₂ 凝胶玻璃, 再在氢气气氛中还原从而制备出 InP 纳米颗粒复合的 SiO₂ 溶胶-凝胶玻璃。

皮秒时间分辨荧光的测量系统主要由光源和探测系统两部分。光源部分采用主动锁模的 Nd:YAG 激光器(Model 3000, Spectra Physics)产生的 1.06 μm 的红外激光, 经倍频晶体 KDP 后产生波长为 532 nm 的绿光, 脉冲宽度 80 ps 左右。该倍频激光分为两束, 一束作为同步探测的触发光源, 触发条纹照相机; 另一束激光同步泵浦一台 Rh6G 染料激光器(Spectra Physics), 对脉宽进一步压缩, 产生脉宽为 10 ps、重复频率 4 MHz, 波长在 570~610 nm 范围内连续可调的激光输出。探测系统为一高灵敏度的同步扫描条纹相机, 其时间分辨率为 4 ps, 光谱响应范围是 400~850 nm。

利用单色飞秒光克尔效应(OKE)测量材料的非线性响应。实验系统的激发光源是钛宝石激光器, 激发光采用振荡级输出激光的脉宽分别为 80 fs, 重复频率为 82 MHz、波长为 800 nm 的激光。分束器将入射的激光脉冲分成强度比为 10:1 的泵浦光和探测光, 调节泵浦光与探测光的偏振方向成 45°角。探测光和样品之间放置起偏器, 在探测器和样品之间放置一个与起偏器严格正交的检偏器, 通过光学延迟线改变泵浦光光程而实现两束光的相对延迟, 就可得到时间分辨的 OKE 信号, 并由探测器(光电池)接收, 光电池输出的电信号经锁相放大器放大后输送到计算机处理。在同样的实验条件下将待测样品与标准样品(如 CS₂)的 OKE 信号比较,

收稿日期: 2005-06-26, 修订日期: 2005-09-08

基金项目: 国家自然科学基金(60406005, 10374002)资助项目

作者简介: 李 丹, 1975 年生, 北京交通大学理学院副教授

可求得样品的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的模。此外, 由于对 OKE 信号贡献的机理不同而具有其特征的响应时间, 因此通过分析 OKE 曲线的响应时间可以获得材料三阶非线性极化率的各种信息。

通过泵浦-探测方法研究材料的激发态弛豫, 光路基本与上面光克尔效应测量系统类似, 不同之处在于该方法测量的是探测光的透过率的变化, 在本文中, 两束光的偏振方向是平行的。

2 结果与讨论

图 1 是 InP 纳米颗粒复合的 SiO₂ 玻璃材料的吸收光谱。体材料的 InP 半导体的能隙大约为 1.35 eV^[6]。与体材料相比, 吸收边明显蓝移, 根据吸收边的蓝移量以及 Brus 的有效质量模型估算颗粒尺寸大约为 2.8 nm^[7]。

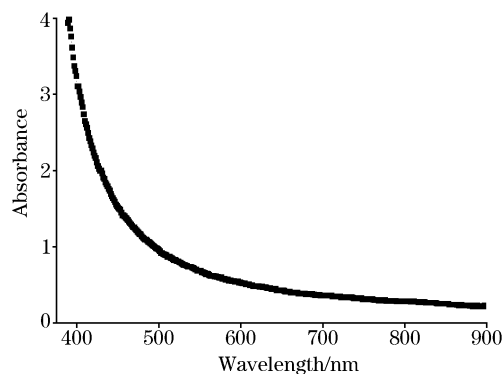


Fig. 1 Absorption spectra of InP nanoparticle

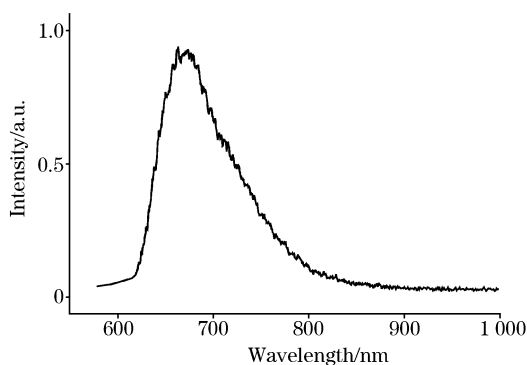


Fig. 2 Emission spectra of InP nanoparticles at 600 nm excitation

图 2 为 InP 纳米颗粒/SiO₂ 复合溶胶-凝胶玻璃的光致荧光光谱, 激发波长为 600 nm, 扫描范围为 600~1 000 nm, 可以看出 InP 纳米颗粒的光致发光峰是一个较宽的发光带, 峰值位置为 665 nm, 而且发光峰不是对称的高斯线型, 这一较宽的发光带来源于 InP 纳米颗粒的带间跃迁发射。通过时间分辨荧光测量了发光峰不同波长处的荧光寿命, 分别测量 665 nm 峰值处和 730 nm 处的荧光衰减曲线, 实验结果如图 3(a)和图 3(b)所示, 利用双指数对发光衰减曲线进行拟

合, 拟合结果表明两个波长位置处的荧光寿命基本相同, 这说明 600~800 nm 的发光带应该来源于同一个发光中心。而且发光寿命很短, 大约小于 1 ns。半导体中载流子带间复合的发光寿命大约在这个时间尺度, 而表面态的发光寿命相对比较长, 所以实验中观测到的发光带是来源于带间跃迁。

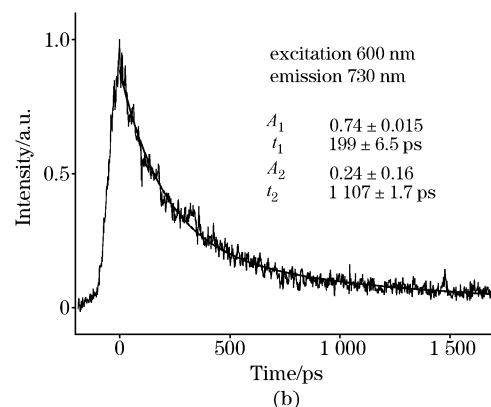
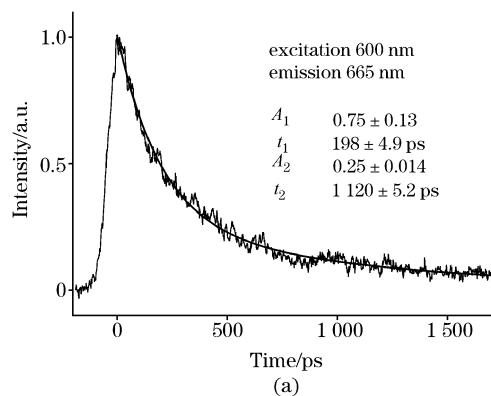


Fig. 3 The time decay curve of the emission at wavelength of (a) 665 nm and (b) 730 nm. The inset shows the result of fit with second order exponential decay

通过单色飞秒泵浦-探测方法研究了激发态的超快动力学过程。图 4 是波长为 800 nm 时, 透射光强随泵浦-探测延迟时间的变化, 可以看到一个快速的光致漂白建立和一个漂白的恢复过程。其中饱和和吸收主要是带填充效应引起的, 由

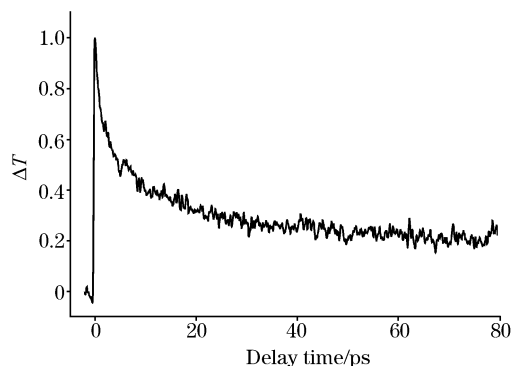


Fig. 4 Transient transmittance changes ΔT with parallel polarization at wavelength of 800 nm

于量子限域效应,量子点中产生分立的能级,激发载流子填充这些分立的能级而引起跃迁的饱和。漂白的恢复过程包括一个大约几个皮秒的快的弛豫过程和一个很慢的弛豫过程,对于快的过程,主要是自由载流子的弛豫,包括载流子之间的散射、电声子相互作用以及载流子的带间复合等,一般电声子的相互作用的时间尺度大约为亚皮秒数量级。而慢成分是由于光激发载流子在很短的时间内受陷于表面态形成限域载流子,一般限域载流子的弛豫速率是很慢的。

另外,我们还通过飞秒光克尔效应的测量研究了 InP 纳米颗粒复合 SiO₂ 玻璃材料的三阶非线性响应。图 5 是 InP 纳米颗粒和非线性标准样品 CS₂ 的光克尔响应曲线。InP 纳米颗粒的光克尔响应的分辨曲线与泵浦-探测的实验结果很相似,也包括快慢两种成分,分别来源于自由载流子和限域载流子的贡献,InP 纳米颗粒的非线性的来源是由于受陷的电子空穴对与激子相互作用而漂白了激子的吸收,从而引起非线性吸收的变化,而导致较大光学非线性。通过与标准

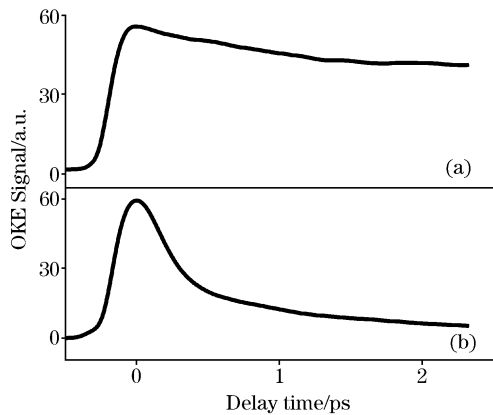


Fig. 5 The transient optical Kerr signal at wavelength of 800 nm

(a): InP nanoparticles; (b): CS₂

样品 CS₂ 的 OKE 信号强度比较,可以得到 InP 纳米颗粒复合 SiO₂ 玻璃材料的三阶非线性极化率。

三阶非线性极化率的计算公式为^[8]。

$$\chi_s^{(3)} = \chi_r^{(3)} \times \left(\frac{I_s}{I_r}\right)^{1/2} \times \left(\frac{n_s}{n_r}\right) \times \left(\frac{L_r}{L_s}\right) \times \frac{1}{R}$$

$$R = \frac{\exp\left(-\frac{\alpha L_s}{2}\right) \times (1 - \exp(-\alpha L_s))}{\alpha L_s} \quad (1)$$

式中 $\chi_r^{(3)}$ 和 $\chi_s^{(3)}$ 是样品和参比样品的三阶非线性极化率,实验中我们采用非线性标准样品 CS₂ 在飞秒时域的三阶非线性极化率为 0.67×10^{-13} esu。 I_s 和 I_r 是样品和参比样品的 OKE 信号强度, n_s 和 n_r 是样品和 CS₂ 的折射率, L_s 和 L_r 是泵浦光和探测光在样品和参比样品中的相互作用距离。 R 是与材料的吸收有关的一项,可根据吸收光谱估算。计算得到三阶非线性极化率为 1.5×10^{-13} esu。基本和标准样品 CS₂ 的三阶非线性极化率同一个数量级。

3 结 论

通过测量荧光谱中不同波长位置时的荧光寿命曲线,得到 InP 半导体纳米颗粒的带间跃迁大约为 1 ns。通过飞秒泵浦-探测方法测量了波长为 800 nm 时 InP 半导体纳米颗粒激发态的瞬态动力学过程。观察到一个快速的光致漂白建立和一个漂白的恢复过程,漂白的恢复过程包括一个大约几个 ps 的快的弛豫过程和一个很慢的弛豫过程,我们分析饱和吸收的来源可能是带填充效应引起跃迁的饱和吸收。对于漂白恢复中的快过程是由于自由载流子的弛豫,而慢成分是由于光激发载流子在很短的时间内受陷于表面态形成的限域载流子的弛豫。通过飞秒光克尔效应(OKE)方法测量了材料的超快非线性响应曲线,计算出材料的三阶非线性光学极化率约为 10^{-13} esu,经分析认为三阶非线性的来源可能是由于受陷的电子空穴对与激子相互作用而漂白了激子的吸收,从而引起非线性吸收的变化。

参 考 文 献

- [1] Edamatsu K, Iwai S, Itoh T, et al. Phys. Rev. B, 2000, 51: 11205.
- [2] Nakamura A, Ohmura H. J. Lumin., 1999, 83: 97.
- [3] Asahi H. Adv. Mater., 1997, 9(13): 1019.
- [4] Micic D I, Nozik A J. J. Lumin., 1996, 70: 95.
- [5] Wells R L, Gladfelter W L. J. Cluster. Sci., 1997, 8(2): 217.
- [6] Kittel C. Introduction to Solid State Physics(The 5th Edition)(固体物理学导论, 第 5 版). New York: Wiley, 1976. Translated by YANG Shun-hua, JIN Huai-cheng, WANG Ding-sheng, et al(杨顺华, 金怀诚, 王鼎盛, 等译). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1976.
- [7] Brus L E. J. Chem. Phys., 1984, 80: 4403.
- [8] Yasuo Imanishi, Shingo Ishihara. Thin Solid Films, 1998, 331: 309.

Transient Dynamics of Excited States and Nonlinear Optical Properties of InP Nanoparticles

LI Dan¹, YANG He-qing², LIANG Chun-jun¹, QIAN Shi-xiong³

1. Department of Physics, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

2. School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Xi'an 710062, China

3. Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract The decay curves of the emission at different wavelength were measured. One nanosecond of transition lifetime of interband was obtained. The transient dynamics of InP nanoparticles was investigated by one color femtosecond pump-probe method at the wavelength of 800 nm. The experimental result shows that the saturation of exciton resonance results in photo-bleaching at 800 nm. The decay process of the bleaching includes two components, i. e. the fast one from free carries scattering and the slow one from trapped carries scattering. The nonlinear optical properties of InP nanoparticles were investigated by using femtosecond optical Kerr effect. The magnitude of χ^3 for InP nanoparticles embedded in SiO₂ sol-gel glass was calculated, and its origin was analyzed.

Keywords InP; Nanoparticles; Femtosecond; Pump-probe; Nonlinear optical properties

(Received Jun. 26, 2005; accepted Sep. 8, 2005)