

氧化鋅薄膜在共振波段的高階非線性吸收研究

研究生：詹芸佩

指導教授：謝文峰教授

國立交通大學光電工程研究所

摘要

在本論文中，我們藉由 Z 軸(傳播軸)掃描的方法來研究 laser-MBE 磊晶成長之氧化鋅薄膜在接近共振吸收波段的高階非線性吸收特性。我們使用倍頻後的高重複頻率飛秒脈衝鈦藍寶石雷射當作量測光源，操作波長為 390 nm 到 420 nm。實驗上發現雙光子吸收係數因為和激子產生共振現象而有明顯增加的趨勢。當量測光的能量接近激子的躍遷能量時，雙光子吸收係數約為 3000 cm/GW，大約是先前氧化鋅塊材在波長為 532 nm 量測結果的 710 倍，此倍數甚至比先前在近紅外光波段的 210 倍還高許多。另外，自由載子吸收所產生的高階非線性吸收項也因為雙光子吸收係數的增加而變得更明顯。考慮高階非線性項後，我們利用修正後的方法成功地對實驗數據進行分析，並得到雙光子吸收仍為此波段主要的非線性機制。同時，我們也利用低強度的 Z 軸掃描觀察到能帶尾伸態 (band tailing state) 會對非線性吸收造成減小的現象。

Near-resonant High Order Nonlinear Absorption of ZnO Thin Films

Student: Yun-Pei Chan

Advisor: Dr. Wen-Feng Hsieh

Institute of Electro-Optical Engineering

National Chiao Tung University



Abstract

Near resonant high-order optical nonlinearities of ZnO thin film made by the laser MBE were investigated by the Z-scan method using the high repetition rate femtosecond Ti:sapphire laser with doubled-frequency wavelength operated between 390 nm to 420 nm. We observed an enormous enhancement of two photon absorption (TPA) coefficient due to near-exciton resonance. When photoexcitation energy is close to exciton transition energy, the TPA coefficient is about 3000 cm/GW, which is 710 times larger than that of ZnO bulk measured at 532 nm. The order of enhancement is even greater than that in near-IR regime. Besides, the higher order nonlinearity, free-carrier absorption, becomes more evident in the near band edge region than that in the off-resonant regime due to the enhanced TPA coefficients. A modified method, which considered higher nonlinearity, was then used and the calculated values were sensible. After considering the contributions of every possible mechanism, we found nonlinear absorption mainly resulted from TPA. Furthermore, the effects of band tailing states on nonlinear absorption were also observed under low input intensity through z-scan method.

致謝

呼~千辛萬苦終於來到致謝這一頁了，我的碩士生涯，也即將隨著這本論文的完成而進入尾聲。兩年的光陰雖然不長，但卻讓我在最後的學生生涯裡，留下了許多美好與辛苦的回憶。在這段研究的生活裡，第一個要感謝的是我的指導教授-謝文峰老師。兩年來，老師就像是大家的第二個父親一樣，一路指導、關心著他的每個小孩，在我們摸不著頭緒時，給我們適當的建議，耐心地牽引著我們，讓我此刻能順利地畢業，在此對您說聲：謝謝老師，過去七百多個日子讓您頭痛、辛苦了！接著，謝謝家弘學長在實驗上的幫忙，並提供我許多寶貴的想法，碩二這一年的打拼生活，承蒙你的照顧了。謝謝智章學長，每當我有問題請教時，總是放下手邊的工作耐心地幫我解惑；也謝謝總是面帶微笑的 Bogi 學長，在最後分析、整理數據時，陪我一起討論。還要感謝實驗室裡的每位學長姐：黃董、潘潘姊、維仁、信民、松哥、至賢、國峰、小豪、小郭，曾經給我所有在研究上或生活上的意見及協助，也期盼你們在未來的研究上或工作上，都能有很好的表現！

其次，謝謝畢業的穎書學姐，對我的百般疼愛，讓我初踏實驗室時倍感親切，和妳每一次的實驗和聊天，真的好開心☺！謝謝碩一的學弟妹們：智雅、建輝、冠智、阿肥（學弟拍謝，不要生氣喔！），這一年來你們為了實驗室 meeting 的食材、儀器及帳務而奔波，辛苦了！畢業典禮當天還有美美的花束和小卡片，真的好貼心啊！接下來就看你們好好表現囉！還有 114 親愛的室友們：很會照顧人且女人味十足的小恬恬，不拘小節、率性直爽的英子，以及古靈精怪的貼心學妹瑜鴻，妳們讓我在畢業前的這幾個月，重溫了大學時代常被貼紙條的宿舍生活，讓我有變年輕的感覺，很慶幸在最後的學生生涯我們能一起分享生活上的一切，真高興可以認識妳們這群可愛的女孩，謝謝妳們！

謝謝碩二的這群夥伴們，因為有你們，讓我這兩年的生活增加添了不少歡樂聲。碩一時，大家總是一起修課，一起順道去吃午餐，在大圓桌上一起談天說笑，快活極了，縱使升上碩二，大家為了實驗忙碌、東奔西跑，相處的時間似乎越變越少，不過最後的普吉島之旅，著實讓大夥兒又再度擁有了許多難忘的回憶，尤其是最後二晚，我們 high 翻天地玩著牌，玩到每個人都快變成了瘋子，大家東倒西歪，肆無忌憚地聊著五花八門的話題，至今仍讓我印象深刻！

小賴兒，謝謝妳這些日子對我的照顧及包容，是妳讓我在實驗室擁有著無比的安全感，妳真的是我所遇見的人裡，最豪邁、最有趣的一位女孩了，一直一來都是我們最佳的開心果，希望你能繼續為大家帶來歡笑喔^^！已在為事業努力的老徐，因為你積極的態度，讓我能時時鞭策自己，謝謝你一直在告訴我各方面的 information，尤其是最近找工作的狀況，祝你和依琳可以永遠甜甜蜜蜜喔！有著金鋼不壞之不睡覺身體的陳博，謝謝你長久以來的熱心相助，總是很 nice 地犧牲自己的時間，幫我們處理了很多哩哩摳摳

的事情，你義不容辭地表現，小女子真的是又感激又感動啊 TT，希望你的博士生涯也能像碩士一樣順利喲！表裡不一的 IC，雖然你的良好形象已經完全被破壞了，不過還是很感謝你和陳博、小豪幫我製造了無數的沙龍照，並帶我領略魔術方塊的世界，碩一時期式上的大力鼎助，更感謝最後在畢旅的犧牲，哈！為我們帶來了不少笑聲呢！也祝你下週工作順利啦！易慶先生，謝謝你在我請求協助時，都給予熱烈的回應，我不會忘記暑假你放下重要的實驗為我搬雷射的情形，還有睡夢中為我找出塵封已久的望遠鏡，不過我仍真心的建議，照相不要再做那個萬年的五百姿勢了，實在是有點#@%&*&，希望未來你能將美妙的琴聲獻給更多人，認真彈琴的你也是很有魅力的！一直像個流浪漢的香腸勳伯伯，想不到我一時的稱讚，讓你在最後幾個月多出個新潮的名字，謝謝你總是能語出驚人，每每點中我的笑穴，也謝謝你最後在實驗上的幫忙，希望未來的日子你能投資成功，賺大錢買大房，到時別忘了分我一杯羹喔！

特別感謝一直默默陪伴我的阿葛先生♡，陪我走過所有的風風雨雨，即使自己已經分身乏術，仍不忘關心著我，時時刻刻為我設想，為我解決每一次的煩惱，謝謝^^。最後，謝謝我摯愛的家人。為了我們奔勞一生的爸爸，因為你無條件地付出及關愛，讓我可以毫無後顧之憂地完成學業，這二十四個年頭下來，你真的辛苦了！接下來換我掙錢孝順你囉！善良的老弟，你感性、善解人意的個性，讓我覺得能當你的姊姊好幸福！我愛你們，你們永遠永遠是我最大的精神支柱！

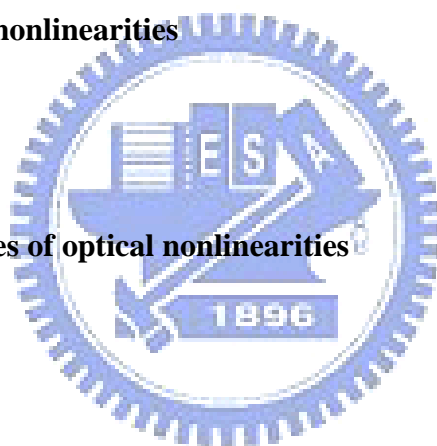
最後感謝國科會計畫 NSC Grant No. 96-2628-M-009-001-MY3 對此研究經費贊助。



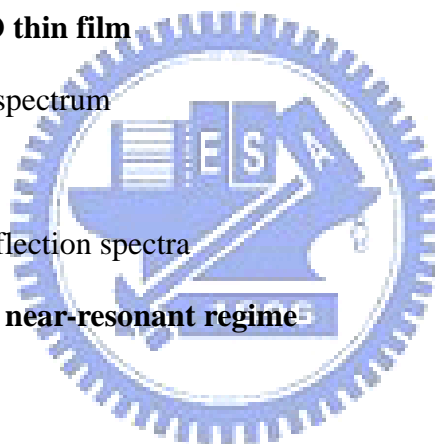
芸佩 于新竹交大
戊子季夏

Contents

Abstract (in Chinese)	I
Abstract (in English)	II
Acknowledgement	III
Contents	V
List of Figures	VII
List of Tables	IX
Chapter 1 Introduction	1
1-1 Applications of optical nonlinearities	1
1-1-1 Optical switching	1
1-1-2 Optical limiting g	3
1-2 Measurement techniques of optical nonlinearities	4
1-2-1 Four-wave mixing	4
1-2-2 Single beam Z-scan	5
1-3 Properties of ZnO	9
1-3-1 Merits of ZnO	9
1-3-2 Review of nonlinearity measurement of ZnO	10
1-4 Motivation	11
1-5 Organization of this thesis	12
Chapter 2 Theoretical background	13
2-1 Study of Z-scan for nonlinear absorption	13
2-2 Modified model for high order nonlinearities	17
2-3 Dispersion of nonlinear absorption	20



Chapter 3 Experiments	23
3-1 Measurement of basic characteristics	23
3-1-1 Photoluminescence detection system	23
3-1-2 Transmittance and absorbance detection system	24
3-2 Experimental system of single beam Z-scan	25
3-2-1 Light source system	25
3-2-2 Z-scan implement	25
Chapter 4 Results and Discussions	28
4-1 Basic properties of ZnO thin film	28
4-1-1 Photoluminescence spectrum	28
4-1-2 X-ray diffraction	29
4-1-3 Transmission and reflection spectra	30
4-2 Z-scan measurement in near-resonant regime	32
Chapter 5 Conclusion and Perspectives	47
5-1 Conclusion	47
5-2 Perspectives	48
References	49



List of Figures

Fig. 1-1 A diagram illustrating the two photon absorption and switches processes	2
Fig. 1-2 A schematic diagram illustrating the process of optical limiting	3
Fig. 1-3 DFWM geometry for temporal dynamics measurement	5
Fig. 1-4 The Z-scan experimental apparatuses	6
Fig. 1-5 A typical open aperture Z-scan signal for third order nonlinear absorption	7
Fig. 1-6 Predicted Z-scan signal for positive and negative nonlinear phase shifts	8
Fig. 1-7 The effect of positive self-lensing on the beam profile	8
Fig. 1-8 The wurtzite structure of ZnO	10
Fig. 3-1 Sketch diagram of photoluminescence spectrum	24
Fig. 3-2 The optical beam path for Tsunami mode 3960C femtosecond configuration	27
Fig. 3-3 The Z-scan apparatus in our experiments	27
Fig. 4-1 Fluorescence spectrum of the ZnO thin film	29
Fig. 4-2 XRD pattern of the ZnO thin film	30
Fig. 4-3 The optical transmittance and the reflectance spectra of the ZnO thin film	31
Fig. 4-4 Open aperture Z-scan traces of ZnO thin film measured at 400 nm	32
Fig. 4-5 Variation of $\log(q)$ as a function of $\log(I_0)$ for ZnO thin film measured at 400 nm	34
Fig. 4-6 Open aperture Z-scan traces of ZnO thin film at 390 nm	35
Fig. 4-7 Comparison of effective two photon absorption coefficient with different input intensity at 390nm	37
Fig. 4-8 Z-scan traces of ZnO thin film under different input intensity at 420nm	39
Fig. 4-9 Plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy	39
Fig. 4-10 Wavelength dependence of Z-scan traces at input irradiance of $0.1\text{GW}/\text{cm}^2$	41
Fig. 4-11 Variation of effective two photon absorption coefficient with different input intensity	42

Fig. 4-12 Variation of two photon absorption coefficient of ZnO thin film with pump wavelength extending from near-UV to near-IR region

46



List of Tables

Table I Coefficients a_n , b_n , and c_n for temporal Gaussian and sech pulses	20
Table II Contributions to the nonlinear absorption spectral function $F_2(x_1, x_2)$	22
Table III Comparison of the fitted results for Z-scan traces by fitting equations of SB model and high-order model	35
Table IV Fitted and calculated coefficients in nonlinear transmission measurements between 390 nm and 420 nm	44

