

文章编号: 1000-5013(2007)03-0243-03

nc-Si/SiO₂ 复合膜的非线性光学性质

郭震宁

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用等离子体增强化学气相淀积(PECVD)技术, 制备 α -SiO_x: H ($0 < x < 2$) 薄膜, 经高温退火形成纳米硅晶粒(nc-Si)埋入 SiO₂ 基质的复合膜 nc-Si/SiO₂. 采用简并四波混频技术(DFWM), 研究 nc-Si/SiO₂ 复合膜的非线性光学性质, 观察到这种纳米薄膜材料的位相共轭信号, 测得样品在光波波长在 589 nm 处的三阶非线性极化率为 $X^{(3)} = 5.6 \times 10^{-6}$ esu, 并分析其光学非线性增强机理.

关键词: nc-Si/SiO₂ 复合膜; 简并四波混频; 光学非线性; 三阶极化率

中图分类号: O 484.4+1

文献标识码: A

半导体纳米颗粒镶嵌薄膜材料, 是采用一定的工艺方法将半导体纳米颗粒镶嵌于一种介质基质中形成的. 由于它兼具纳米颗粒和薄膜的双重特点, 表现出许多独特的光学性质^[1-4], 在光信息存储及光通讯快速开关器件上显示出广泛的应用前景^[1-2]. Jain 等^[3]采用四波混频技术, 测得含有 CdSe_xSi_{1-x} 微晶玻璃的三阶光学非线性系数为 10^{-9} esu 量级. Ohtsuka 等^[4]在镶嵌有 CdTe 微晶的 SiO₂ 薄膜中, 测得的三阶光学非线性系数为 4×10^{-7} esu. 姚伟国等^[5]采用 Z 扫描技术, 对用射频磁控共溅射技术制备的 GaAs/SiO₂ 颗粒镶嵌薄膜进行了测量, 在吸收边附近得到了 10^{-3} esu 量级的三阶非线性折射率, 这比 GaAs 体材料的相应值增强了 7 个数量级. 上述研究均表明, 纳米镶嵌的半导体颗粒具有增强的三阶非线性光学响应. 目前, 人们对半导体化合物量子点材料和过渡金属氧化物半导体/介质纳米颗粒复合膜材料的光学非线性响应, 已有比较充分的研究. 然而, 对硅半导体量子点材料的研究, 主要集中在其发光特性和共振隧穿特性上, 有关这种材料的三阶非线性光学性质的研究较少. nc-Si/SiO₂ 薄膜是一类新型的硅材料低维体系, 在这种材料体系中, SiO₂ 起三维强限域作用, 以及确保纳米硅微粒的分散. 由于纳米硅颗粒的量子尺寸效应, 其光学非线性得以极大增强, 表现出增强的三阶非线性光学响应. 本文采用简并四波混频(DFWM)技术, 研究 nc-Si/SiO₂ 薄膜的非线性光学性质, 测量它的三阶非线性极化率.

1 实验部分

实验所用的 nc-Si/SiO₂ 样品, 是以纯 SiH₄, N₂O 和 H₂ 为反应气体在 PECVD 系统中沉积成膜, 流量分别为 5, 10, 10 s · cm⁻³, 流量比 $R = [N_2O]/([SiH_4] + [N_2O]) = 0.67$, 样品为浅棕色. 沉积时的衬底温度为 300 °C, 反应时室内气压保持在 106.64 Pa 左右, 射频(13.56 MHz)功率为 10 W, 衬底用单晶 Si(111)片和石英片, 以适应不同测量需要. 样品被切割成若干等份, 每一等份在 N₂ 气氛中不同温度下退火一次, 时间为 30 min, 实验用样品为 900 °C退火. 采用 Raman 谱仪测试样品的 Raman 谱峰位, 以确认样品为纳米结构, 并由此计算纳米硅晶粒的平均尺寸. 采用分光光度计测试样品的光吸收谱, 由此作出 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系曲线, 以确定其光学带隙 E_{opt} ; 采用简并四波混频技术测试 nc-Si/SiO₂ 薄膜样品的三阶非线性极化率 $X^{(3)}$. 实验光路如图 1 所示, 光源为 Nd: YAG 激光器的倍频光泵浦诺丹明 6G 所获得的 589 nm 激光线, 激光脉冲宽度为 6 ns, 重复频率为 10 Hz, 单脉冲能量为 210 μJ, 激光器输出总功率为

收稿日期: 2006-12-18

作者简介: 郭震宁(1958-), 男, 教授, 主要从事光电子材料与器件的研究. E-mail: zgnguo@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E0410018); 国务院侨办科研基金资助项目(06QZR02)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

35 kW. 激光束经分束器 B_1 和 B_2 分别形成探测光 I_p 、前向泵浦光 I_f 和后向泵浦光 I_b ($I_b = I_f$). 前向泵浦光与探测光之间的夹角约为 2° , 而探测光强度约为泵浦光强度的 $1/10$. 当这 3 束光同时作用于样品时, 产生与探测光反向传播的共轭信号光 I_s . 该信号光经光阑消除杂散光后, 由光二极管接收, 并送入 Boxcar 和计算机进行处理.

2 结果与讨论

图 2 为实验所用样品的 Raman 谱. 镶嵌于薄膜中的纳米硅晶粒的平均尺寸^[6]为

$$D = 2\pi \left(\frac{C}{\Delta W} \right)^{\frac{1}{2}}. \tag{1}$$

上式中, ΔW 为纳米晶粒 Raman 散射峰位相对于同种体材料晶体对应 Raman 峰位的偏移量(体硅 Raman 谱峰位于 521.5 cm^{-1} 处), C 为与材料有关的常数, 对硅来说, $C = 2.24\text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}^2$, 样品的 Raman 峰位于 514.7 cm^{-1} , 由式(1)可得 nc-Si 颗粒的平均尺寸为 3.6 nm. 采用分光光度计, 在 300~2 000 nm 的波长范围内测得样品的光吸收谱, 如图 3 所示. 由此谱图转换为 $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} - h\nu$ 关系曲线(Tauc 曲线), 其

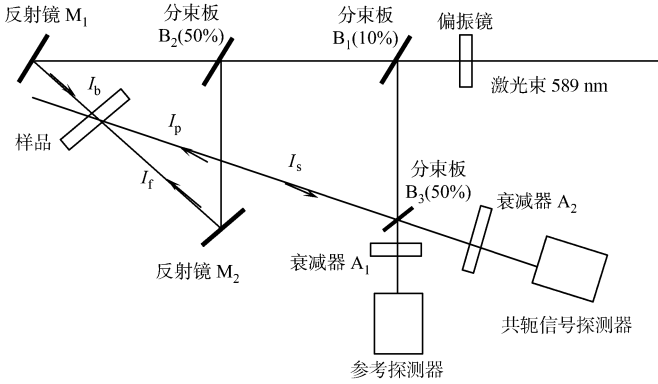


图 1 简并四波混频实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup of degenerate four wave mixing

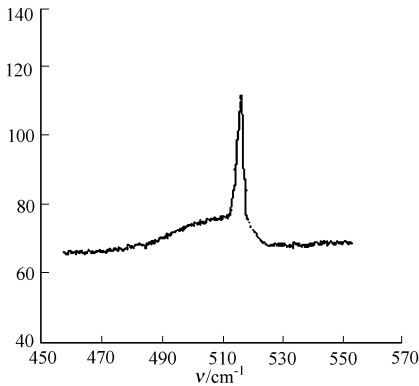


图 2 nc-Si/SiO₂ 薄膜的 Raman 谱

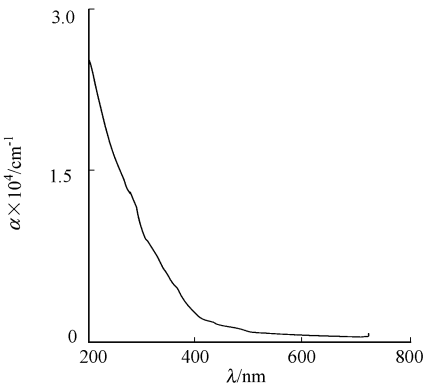


图 3 nc-Si/SiO₂ 复合膜的光吸收谱

Fig. 2 The Raman scattering spectra of nc-Si/SiO₂ film
线性部分由 Tauc 公式^[7]拟合. 即

Fig. 3 Absorption spectra of nc-Si/SiO₂ thin film

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = B(h\nu - E_{opt}), \tag{2}$$

由此可得, 样品的光学带隙 $E_{opt,s}$ 为 2.05 eV.

样品的三阶非线性极化率 $X^{(3)}$ 是通过相对测量法得到的. 即在相同的条件下, 用三阶非线性极化率已知的介质作参考介质, 通过比较它们的信号的相对大小, 求出待测介质的三阶非线性极化率. 我们采用 CS₂ 作为参考介质, 则简并四波混频测试 $X^{(3)}$ 的计算公式为^[8]

$$X^{(3)} = X_R^{(3)} \left(\frac{n}{n_R} \right)^2 \frac{\sqrt{I} \cdot L_R \cdot \frac{\ln(1/T)}{(1-T) \sqrt{T}}}{\sqrt{I} \cdot L} \tag{3}$$

上式中, 下标“R”代表参考样品 CS₂, CS₂ 的线性折射率 $n_R = 1.63$, 三阶非线性极化率 $X_R^{(3)} = 1.7 \times 10^{-12}$ esu, CS₂ 厚度 $L_R = 10\text{ mm}$, nc-Si/SiO₂ 薄膜的厚度 $L = 600\text{ nm}$, 样品的线性折射率为 $n_l = 1.50$ (由光学方法测试而得). 测量样品的透射率 T 时, 遮住图 1 中的 I_p 和 I_f , 让 I_b 垂直入射在样品上, 以保证在相同的泵浦光强下对 T 的测试. 测量并计算得样品的透射率 $T_1 = 51.0\%$. 由实验测定定位共轭信号光强比值 I/I_R , 利用式(3)可求得样品三阶非线性极化率为 $X^{(3)} = 5.6 \times 10^{-6}$ esu.

对此实验结果, 我们作如下的分析讨论. (1) 室温下体硅的带隙为 1.12 eV, 与 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ 激光的光子能量 (1.16 eV) 匹配很好. Jain 等^[9] 利用了此近共振的特点, 以脉宽为 15 ns 的调 Q 的 Nd:YAG 的

1.06 μm 激光为光源,采用简并四波混频技术测试了体硅(厚度为 0.2 mm 的薄膜)的 $X^{(3)}$ 为 8.6×10^{-8} esu。(2) 所用样品的光学带隙 $E_{\text{opt}} = 2.05$ eV,与实验采用的泵浦激光的光子能量(2.10 eV) 匹配较好,在此近共振的条件下,所测得的三阶非线性极化率 $X^{(3)} = 5.6 \times 10^{-6}$ esu,比体硅在近共振条件下获得的 $X^{(3)}$ 值提高了近两个数量级。说明在光吸收边附近,硅量子点材料的光学非线性响应与相应的体材料相比有显著增强,量子点材料在光吸收边附近,其非线性光学响应有较大的提高。(3) 实验观察到信号光强度与总的入射光强度的三次方成正比,这是三阶光学非线性效应所特有的强度依赖关系。即确认了测到的信号是位相共轭光信号,保证了上述测试并讨论的是三阶非线性光学效应。

3 结束语

本文用简并四波混频(DFWM)技术,研究了 nc-Si/SiO₂ 薄膜的三阶非线性光学性质。结果表明,实验用 nc-Si/SiO₂ 薄膜样品,在光波为 589 nm 处的三阶光学非线性极化率为 5.6×10^{-6} esu,比在近共振条件下体硅的 $X^{(3)}$ 值分别提高了近两个数量级。此外,非线性光学响应增强的原因是源于纳米硅的表面效应,小尺寸效应和介质的限域作用。

参考文献:

[1] MASUMOTO Y, KAWAMURA T, ERA K. Biexciton lasing in CuCl₂ quantum dots[J]. Appl Phys Lett, 1993, 62(3): 225-227.

[2] HANAMURA E. Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites[J]. Phys Rev B, 1998, 37(3): 1273-1279.

[3] JAIN R K, LIND R C. Degenerate four wave mixing in semiconductor doped glasses[J]. J Opt Soc Am, 1983, 73(5): 647-653.

[4] OHTSUKA S, KOYAMA T, TSUNESTOMO K, et al. Nonlinear optical property of CdTe microcrystallites doped glasses fabricated by laser evaporation method[J]. Appl Phys Lett, 1992, 61(25): 2953-2954.

[5] 姚伟国, 石旺舟, 林揆训, 等. GaAs 颗粒镶嵌薄膜的非线性光学性质研究[J]. 中国科学(A 辑), 1996, 26(7): 636-641.

[6] 何宇亮, 刘湘娜, 王志超, 等. 纳米硅薄膜的制备[J]. 中国科学(A 辑), 1992, 22(9): 995-1001.

[7] FURUKAWA S, MIYASATO T. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si: H[J]. Phys Rev, 1988, B38(8): 5726-5729.

[8] LIAO H R, XIAO R F, FU J S, et al. Large third order nonlinear optical susceptibility of Au-Al₂O₃ composite films near the resonant frequency[J]. Appl Phys B, 1997, 65(4-5): 673-676.

[9] JAIN R K, KLEIN M B. Degenerate four wave mixing near the band gap of semiconductors[J]. Appl Phys Lett, 1979, 35(6): 454-456.

Nonlinear Optical Properties of nc-Si/SiO₂ Thin Film

GUO Zhen-ning

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Silicon nanocrystals embedded in SiO₂ glassy thin film was prepared by plasma enhanced chemical vapor deposit (PECVD) technique and post annealing treatment. The nonlinear optical properties of nanocrystalline silicon nc-Si/SiO₂ thin film were investigated using degenerate four wave mixing (DFWM). The phase conjugation signal was observed, and the third order nonlinear susceptibility at 589 nm of the sample was measured $X^{(3)} = 5.6 \times 10^{-6}$ esu. The nonlinear mechanism of the material was analyzed.

Keywords: nc-Si/SiO₂ thin film; degenerate four wave mixing; optical nonlinearity; third order susceptibility

(责任编辑: 黄仲一)