

文章编号: 1000-5013(2012)04-0380-04

Ge/Al-SiO₂ 薄膜材料的非线性光学特性

陈虎, 王加贤

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用磁控共溅射及后退火技术制备 Ge, Al 共掺 SiO₂ 薄膜, 通过 X 射线衍射谱和傅里叶红外吸收谱对样品进行表征, 并采用皮秒脉冲激光器的单光束 Z 扫描技术研究薄膜的三阶非线性光学特性. 研究结果表明: 薄膜材料对 1 064 nm 的光具有自散焦和双光子吸收效应, 薄膜的三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 为 $3.84 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$. 薄膜材料的三阶非线性极化率比 SiO₂ 和 GeO₂ 均有显著的提高, 说明薄膜材料中的纳米 Ge 颗粒的量子限域效应及双光子吸收效应是其产生非线性光学效应增强的主要原因, 同时 Al 的掺杂也促进了材料的三阶非线性光学效应的增强.

关键词: 三阶非线性; 光学性质; Ge/Al-SiO₂ 薄膜; Z 扫描技术; 磁控溅射

中图分类号: O 437; O 484. 4

文献标志码: A

由于半导体纳米颗粒镶嵌 SiO₂ 薄膜材料表现出较强的量子限域作用, 其光学特性和体材料相比有着显著的差异, 在光开关、光存储和光逻辑器件等领域具有广泛的应用前景. 因此, 对这种纳米薄膜材料的非线性光学特性展开了广泛的研究^[1-2]. Ganeev 等^[3] 利用激光灼烧法制备出 Ge 纳米颗粒, 测得材料的三阶非线性极化率达到 $10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$ 量级. 文献^[3] 认为克尔效应引起的光束自聚焦和双光子吸收分别是产生非线性折射和非线性吸收的原因. Fok 等^[4] 研究高浓度 Ge 掺杂的非线性光纤的四波混频性质, 对 GeO₂ 摩尔分数为 75% 的高浓度 Ge 掺杂非线性光纤, 其非线性吸收系数可高达 $35 \text{ K} \cdot (\text{m} \cdot \text{W})^{-1}$. 本文利用射频磁控共溅射方法制备出 Ge/Al-SiO₂ 薄膜材料, 并利用单光束 Z 扫描技术测量 Ge/Al-SiO₂ 薄膜材料的非线性折射率和非线性吸收系数, 分析了其产生的光学非线性机理.

1 薄膜的制备及表征

选取(100)晶向的 p 型单晶 Si 基片作衬底, 采用射频磁控溅射技术制备 Ge, Al 共掺 SiO₂ 薄膜. 溅射时采用 Ge, Al, SiO₂ 复合靶, 将高纯 Ge 片和 Al 片放在高纯石英靶材上, 靶材 Ge, Al, SiO₂ 所占面积的比例分别为 10%, 8%, 82%. 溅射室本底真空度为 0. 1 mPa, 溅射时工作气压稳定在 1 Pa 左右, 溅射气体为 Ar 气. 衬底温度为室温, 溅射功率为 200 W, 溅射时间为 1 h, 薄膜厚度约为 250 nm. 制备好的样品在氮气保护下进行 800 °C 高温退火, 退火时间为 30 min.

采用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪($\lambda=0. 154 \text{ nm}$)对薄膜进行 X 射线衍射谱(XRD)的测定, 如图 1 所示. 从图 1 可知: Ge(111)晶向的晶态衍射特征峰($2\theta=27. 5^\circ$)明显, 表明薄膜中产生了纳米 Ge 晶粒, 由 Scherrer 公式可得到其粒径大小为 4. 8 nm.

采用 P-E983 型红外分光光度计测量样品的傅里叶红外

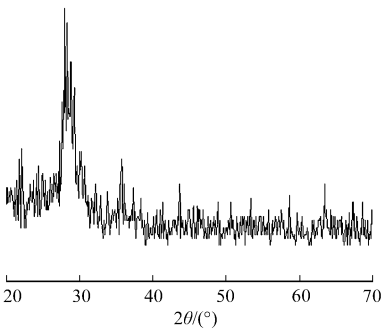


图 1 薄膜样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD spectrum of film sample

吸收谱(FTIR),如图 2 所示.从图 2 可知:FTIR 谱包含 453, 590,810,1 010 和 1 085 cm⁻¹ 共 5 个吸收带.453,810,1 085 cm⁻¹ 吸收谱分别对应于 SiO₂ 中 Si—O—Si 的平面摇摆振动、弯曲振动和反对称伸展振动 3 种模式^[5-6].1 010 cm⁻¹ 吸收峰来源于非化学计量比的二氧化硅(SiO_x, $x < 2$)网络^[5],由此可以推断出 SiO₂ 网络处于缺氧状态.位于 590 cm⁻¹ 附近的吸收带,对应于 Ge—O—Ge 的弯曲振动^[6],说明薄膜中还存在 GeO_x ($x \leq 2$),含有大量与氧有关的硅氧和锗氧缺陷.

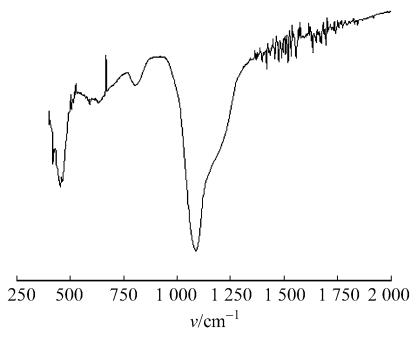


图 2 薄膜样品的傅里叶红外吸收光谱
Fig. 2 FTIR spectrum of film sample

图 3 为样品的室温光吸收谱.图 3 反映出在可见光和红外区域薄膜样品的相对吸收系数较小,而在紫外区域相对吸收系数明显迅速变大.在 1 064 nm 附近薄膜样品的相对线性吸收系数很小,从而有利于降低薄膜对 1 064 nm 光透射损耗,减小了线性吸收引起的热效应对 Z 扫描实验的影响.利用 Tauc 公式作 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线,如图 4 所示.由图 4 可以得到该薄膜样品的光学带隙 E_{opt} 为 2.05 eV.

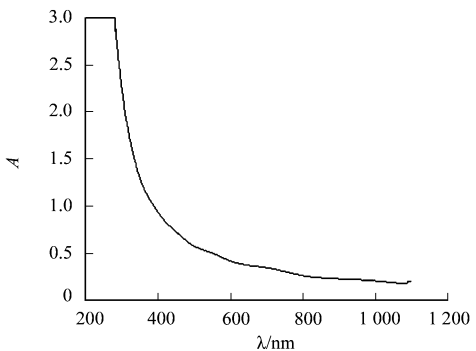


图 3 薄膜的吸收谱
Fig. 3 Absorption spectrum of the film

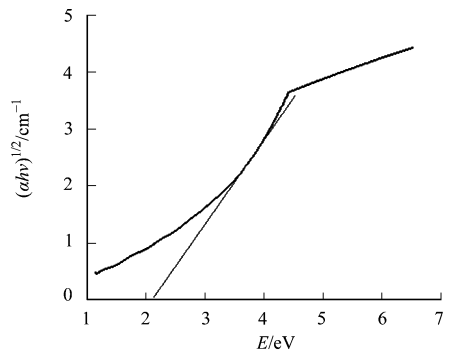


图 4 薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 关系图
Fig. 4 Relation between $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and $h\nu$ of the film

2 薄膜的非线性光学性质

2.1 测量与计算结果

在标准的单光束 Z 扫描实验系统上研究样品非线性光学性质,其实验装置如图 5 所示.图 5 中:激发光源为锁模 Nd:YAG 激光器的单模高斯光束,激光波长 λ 为 1 064 nm,脉冲宽度 τ 为 25 ps,重复频率为 10 Hz.被测样品放置在高斯光束光轴上,激光束腰半径 ω 为 34 μm ,瑞利范围 z_0 为 3.41 mm.闭孔时小孔的线性透过率 S 为 25%.样品的厚度约为 250 nm,远小于瑞利长度,可以将其作为薄样品处理.实验中焦点处光强为 12.5 GW \cdot cm⁻².

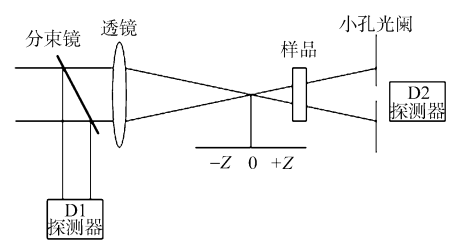


图 5 Z 扫描法的实验装置
Fig. 5 Z-scan experimental apparatus

在薄样品近似和远场条件满足下,薄膜的非线性折射率 γ 和 Z 扫描的峰谷透过率变化幅度 ΔT 之间的关系^[7]为

$$|\gamma| = \frac{\Delta T}{0.406(1-S)^{0.25} k L_{\text{eff}} I_0}. \quad (1)$$

式(1)中: $k = 2\pi/\lambda$ 为波矢; L_{eff} 为样品的等效厚度,满足关系 $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, α 是介质的线性吸收系数; I_0 为焦点处的光强.非线性折射率 γ 的正负号最终透过 Z 扫描曲线来确定.三阶非线性极化率的实部计算式为

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma. \quad (2)$$

式(2)中: ϵ_0 是真空介电常数; c 为真空光速; n_0 为样品的线性折射率.利用公式^[7]

$$T(z) \approx 1 - \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 - z^2 / z_0^2)}{2^{3/2}}, \quad (3)$$

对开孔 Z 扫描实验数据进行拟合,就可以得到非线性吸收系数 β 的值;然后,再由公式

$$\chi_i^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega}, \tag{4}$$

得到三阶非线性极化率的虚部.

在 1 064 nm 激发时闭孔和开孔 Z 扫描实验结果,如图 6 所示. 图 6 中: I 为归一化透过率;点线是实验所得结果,实线是利用公式^[7]

$$T(z) \approx 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \tag{5}$$

进行拟合的结果. 式(5): $x=z/z_0$, $\Delta\Phi_0$ 是波面在焦点处($z=0$)的相位变化.

从图 6(a)可知归一化透过率曲线先峰后谷,由 Z 扫描理论可知该薄膜材料的非线性折射率为负,属于自散焦介质. 由图 6 可得 $\Delta T=1.55$,而由式(1)可得 $\gamma=-2.19\times10^{-10}\text{ cm}^2\cdot\text{W}^{-1}$,根据式(2)可得 $\chi_r^{(3)}=-3.77\times10^{-16}\text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$.

从图 6(b)可知在焦点处出现了吸收峰,实验中 1 064 nm 入射光的光子能量 $h\nu=1.17\text{ eV}$,样品的光学带隙为 $E_{\text{opt}}=2.05\text{ eV}$,单个光子的能量低于薄膜材料的光学带隙,而两个光子能量又超过材料的光学带隙,即入射光子的能量满足 $E_{\text{opt}}<2h\nu<2E_{\text{opt}}$,故该吸收属于双光子吸收. 由图 6(b)的拟合曲线可得 $\beta=4.89\times10^{-8}\text{ m}\cdot\text{W}^{-1}$, $\chi_i^{(3)}=7.13\times10^{-17}\text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$. 最后由公式 $\chi^{(3)}=[(\chi_r^{(3)})^2+(\chi_i^{(3)})^2]^{1/2}$ 可得薄膜材料的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}=3.84\times10^{-16}\text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$.

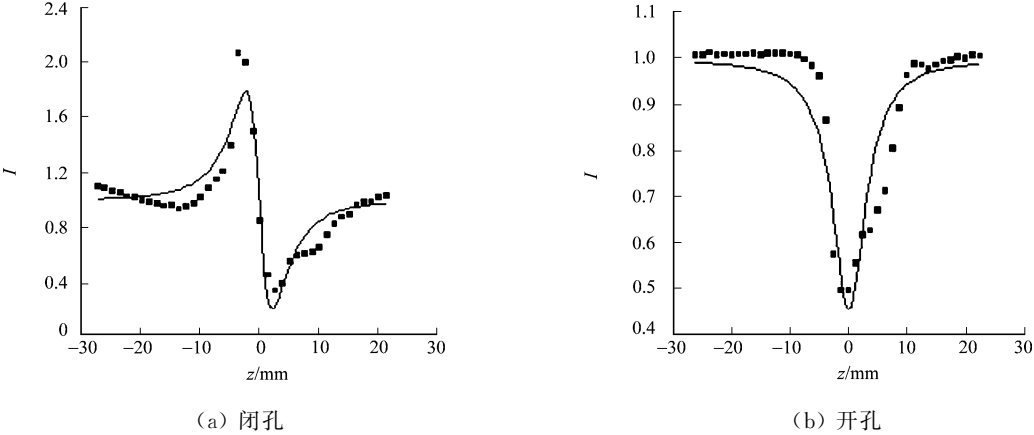


图 6 样品 Z 扫描的归一化透过率曲线
Fig. 6 Normalized transmittance curve of the sample using Z-scan

2.2 结果分析

几种材料的三阶非线性极化率的参考值^[8-10],如表 1 所示. 所制备的 Ge/Al-SiO₂ 薄膜材料的 $\chi^{(3)}$ 与 SiO₂,GeO₂ 和单晶 Si 相比较均有较明显的增强,甚至比 nc-Si/SiN_x 复合薄膜的 $\chi^{(3)}$ 也要大将近 1 个数量级.

表 1 部分材料的三阶非线性极化率
Tab. 1 Third-order nonlinear susceptibility of some material

材料	SiO ₂	GeO ₂	单晶 Si	nc-Si/SiN _x	Ge/Al-SiO ₂
$\chi^{(3)}/\text{m}^2\cdot\text{V}^{-2}$	3.91×10^{-22}	1.40×10^{-21}	3.35×10^{-19}	5.74×10^{-17}	3.84×10^{-16}

由于薄膜材料中的 Ge 团簇在退火后产生了纳米 Ge 颗粒,材料的光学带隙显著增大. 当 Ge 颗粒的大小在纳米量级时,其自由载流子运动受到极大地限制,空间简谐性被破坏,能带发生分裂带隙增大,出现量子化特征. 因此,认为薄膜材料中的纳米 Ge 颗粒的量子限域效应及材料的双光子吸收效应是其产生非线性光学效应增强的主要原因^[11].

与此同时,掺入薄膜中的 Al 原子一方面与薄膜中的 GeO_x 在退火过程中反应从而促进 Ge 纳米颗粒的形成,另一方面在 SiO₂ 基质中引起晶格畸变从而产生新的缺陷中心和缺陷能级也会进一步增强薄膜的光学三阶非线性效应. 由于纳米 Ge 颗粒与体锗材料相比具有较大的比表面积,引起其表面原子的配位数下降,使得悬挂键和不饱和键增多,进而引起界面键结构极化增强,这在一定程度上使得薄膜材

料的三阶非线性极化率得到极大地增强.

3 结束语

运用单光束 Z 扫描技术,开展 Ge/Al-SiO₂ 薄膜的三阶非线性吸收和非线性折射特性的研究. 实验结果表明:Ge/Al-SiO₂ 薄膜材料表现出明显的三阶非线性增强现象,测得薄膜的三阶非线性极化率为 $\chi^{(3)}=3.84\times 10^{-16}\text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$. 量子限域效应及双光子吸收是产生 Ge/Al-SiO₂ 薄膜非线性增强的主要原因,同时 Al 的掺入也促进了薄膜的三阶非线性效应. 其非线性响应特性反映出,该薄膜在全光开关、光计算、光通讯和光逻辑元件等非线性器件中有着潜在的应用价值.

参考文献:

[1] YILDIRIM H,BULUTAY C. Enhancement of optical switching parameter and third-order optical nonlinearities in embedded Si nanocrystals: A theoretical assessment[J]. Opt Commun,2008,281(15/16):4118-4120.

[2] RAZZARI L,GNOLI A,RIGHINI M. Excited-state dynamics and nonlinear optical response of Ge nanocrystals embedded in silica matrix[J]. Appl Phys Lett,2006,88(18):181901.

[3] GANEEV R A,RYASNYANSKIY A I,USMANOV T. Optical and nonlinear optical characteristics of the Ge and GaAs nanoparticle suspensions prepared by laser ablation[J]. Opt Commun,2007,272(1):242-246.

[4] FOK M P,PRUCNAL P R. Four-wave mixing in highly Ge-doped nonlinear fiber[C]//Optical Fiber Communication Conference. San Diego:[s. n.],2010.

[5] 沈今楷,吴兴龙,袁仁宽,等. SiO₂/Ge:SiO₂/SiO₂ 夹层结构红外光发射的起源[J]. 发光学报,2001,22(4):339-342.

[6] 汤乃云,叶春暖,吴雪梅,等. 退火温度对 Ge-SiO₂ 薄膜结构的影响[J]. 功能材料,2002,33(3):324-326,331.

[7] SHEIK B M,SAID A A,WEI T H,et al . Sensitivemeasurement of optical nonlinearities using a singlebeam[J]. IEEE J Quant Electron,1990,26(4):760-769.

[8] 吕蓬,郭亨群,申继伟,等. 纳米硅镶嵌氮化硅薄膜的制备及非线性光学性质研究[J]. 功能材料,2008,39(1):44-47.

[9] 王学锋,赵修建,薛建强,等. 三阶非线性光学玻璃研究进展[J]. 材料导报,2003,17(1):27-29.

[10] KRAUSZ F,WINTNER E,LEISING G,et al. Optical third-harmonic generation in polyacetylene[J]. Phys Rev B,1989,39(6):3701-3710.

[11] 郭震宁,郭亨群,王加贤,等. 氢化纳米硅薄膜的激子光学非线性[J]. 光电子激光,2001,12(3):219-221.

Nonlinear Optical Properties of Ge/Al-SiO₂ Film

CHEN Hu, WANG Jia-xian

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Ge and Al co-doped SiO₂ film was prepared by magnetron sputtering and thermal annealing technique. Then the film was characterized by XRD spectrum and FTIR absorption spectrum measurement. Nonlinear optical properties of the film was probed by the Z-scan technique using a 1 064 nm picosecond laser beam. The experimental results show that the nonlinear absorption to 1 064 nm beam is due to the self-defocusing and the two photons absorption and the nonlinear susceptibility is $3.84\times 10^{-16}\text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$. The larger value of third-order optical nonlinear susceptibility compared to SiO₂ and GeO₂ is mainly attributed to the enhancement quantum confinement of Ge nanocrystal and two photons absorption of the film. Doping Al is also good to enhance the value of third-order optical nonlinear susceptibility.

Keywords: third-order nonlinear; optical properties; Ge/Al-SiO₂ film; Z-scan technique; magnetron sputtering

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 吴逢铁)