

文章编号: 0258-7025(2001)05-0435-04

nc-Si:H 薄膜的三阶非线性光学性质*

郭震宁¹ 郭亨群¹ 王加贤¹ 张文珍¹ 李世忱²

(¹ 华侨大学应用物理系 泉州 362011; ² 天津大学精密仪器与光电子工程学院 天津 300072)

摘要 用简并四波混频技术(DFWM)研究了 nc-Si:H 薄膜的三阶非线性光学性质,观察到了这种纳米薄膜材料的位相共轭信号,测得晶态比为 $X_{C1} = 15\%$ 和 $X_{C2} = 30\%$ 的二个样品在光波波长为 589 nm 处的三阶非线性极化率分别为 $\chi_1^{(3)} = 3.8 \times 10^{-6}$ esu 和 $\chi_2^{(3)} = 4.3 \times 10^{-7}$ esu,并对其光学非线性产生机理作了探讨。

关键词 nc-Si:H 薄膜,简并四波混频,光学非线性

中图分类号 O 484.4+1; O 437 文献标识码 A

Third-order Optical Nonlinearity of nc-Si:H Thin Films

GUO Zhen-ning¹ GUO Heng-qun¹ WANG Jia-xian¹
ZHANG Wen-zhen¹ LI Shi-chen²

(¹ Department of Applied Physics, Huaqiao University, Quanzhou 362011

² The College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering,
Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract By using degenerate four-wave mixing, the third-order nonlinear optical properties of nc-Si:H thin films were investigated. The phase conjugation signal was observed, and the third-order nonlinear susceptibilities at 589 nm for the volume fraction $X_{C1} = 15\%$ and $X_{C2} = 30\%$ of the crystalline in the samples are $\chi_1^{(3)} = 3.8 \times 10^{-6}$ esu and $\chi_2^{(3)} = 4.3 \times 10^{-7}$ esu, respectively. The nonlinear mechanism of the material was discussed.

Key words nc-Si:H thin films, degenerate four-wave mixing, optical nonlinearity

1 引 言

半导体纳米颗粒镶嵌介质薄膜,由于镶嵌的半导体颗粒受到介质势垒的三维强限域作用,具有准零维的量子点特征,表现出增强的三阶非线性光学响应,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 和 Lind^[3]采用四波混频技术测量了含有 CdSe_xSi_{1-x} 微晶玻璃(微晶体积比为 2% 左右)的三阶光学非线性系数为 10^{-9} esu 量级,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^[4],姚伟国^[5]等采用 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光学非线性光学响应。

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,而对硅元素半导体量子点材料的研究,则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还未见有报道。氢化纳米硅薄膜(nc-Si:H)是近年来倍受关注的一类硅量子点材料。这种薄膜通常采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术生长,不经任何后处理过程即可形成纳米硅颗粒嵌于 a-Si 基质中的薄膜。纳米硅颗粒平均尺寸在 3~6 nm 范围内。由于纳米硅颗粒的量子限制效应,其非线性光学响应得以极大增强。本文采用简并四波混频(DFWM)技术研究了纳米硅薄膜

* 国家自然科学基金重大基金(No. 69896260)和集成光电子学国家重点实验室开放课题基金(No. 11E01)资助课题。

收稿日期 2000-06-20; 收到修改稿日期 2000-08-14

(nc-Si:H)的三阶非线性光学性质,测量了它的三阶非线性极化率,并对结果进行了讨论。

2 实验

本文所用薄膜样品是在 PECVD 系统中,以高氢稀释的 SiH₄ 为反应气体制备的。沉积过程中,衬底温度为 300℃,射频功率为 40 W,且在衬底上施加了 200 V 的直流负偏压,通过改变气体流量比 SiH₄/(SiH₄ + H₂),得到系列薄膜样品。在这些样品中,晶态比对应于各自的流量比,同时,流量比决定了镶嵌于 a-Si:H 薄膜中的纳米硅颗粒的平均尺寸。实验所用二个样品的晶态比分别为 15% 和 30%,膜厚均为 0.5 μm,沉积在石英衬底上。

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 (αhν)² ~ hν 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:H 样品的三阶非线性极化率 χ⁽³⁾。实验光路如图 1 所示。光源为 Nd:YAG 激光的倍频光抽运若丹明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 3.5 × 10⁴ W。激光束经分束器 B₁ 和 B₂ 分别形成探测光 I_p,前向抽运光 I_f 和后向抽运光 I_b(= I_f)。前向抽运光与探测光之间夹角约为 2°,探测光强度约为抽运光强度的十分之一。当这三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。

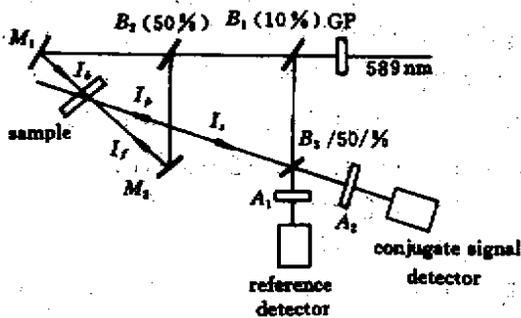


图1 简并四波混频实验装置示意图
GP:偏振镜;B:分束板;M:反射镜;A:衰减器

Fig.1 Experimental setup of degenerate four-wave mixing

GP: glan prism; B: beam splitter; M: mirror; A: attenuator

3 结果与讨论

实验所用二个样品的 Raman 谱如图 2 所示,由此可见,晶态比越高,Raman 谱峰越靠近体硅峰位(521.5 cm⁻¹)。根据下式可计算出嵌于薄膜中的纳米硅晶粒的平均尺寸^[6]

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

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;C 为与材料有关的常数,对硅来说,C = 2.24 cm⁻¹·nm²。

如图中所示,晶态比为 15% 和 30% 的样品,其 Raman 峰分别位于 514.7 cm⁻¹ 和 516.5 cm⁻¹,则 nc-Si 颗粒的平均尺寸分别为 3.6 nm 和 4.2 nm。

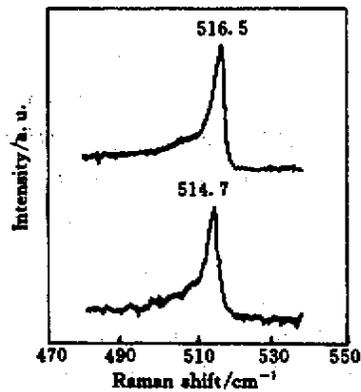


图2 nc-Si:H 薄膜的 Raman 谱

Fig.2 Raman scattering spectra of two nc-Si:H films

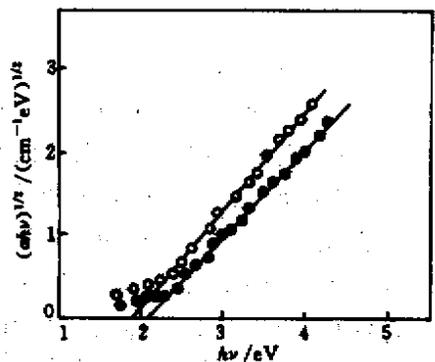


图3 nc-Si:H 薄膜的 (αhν)² ~ hν 关系曲线

Fig.3 Typical (αhν)² vs hν plot from nc-Si:H thin films

采用分光光度计在 300 ~ 2000 nm 的波长范围内测得样品的光吸收谱,由此谱图逐点取值计算,描绘了 (αhν)² ~ hν 关系曲线(Tauc 曲线),如图 3 所示,其线性部分由下面的 Tauc 公式^[7]拟合

$$(ah\nu)^2 = B(h\nu - E_{\text{opt}}) \quad (2)$$

显然,式(2)仅在本征吸收范围($h\nu \geq E_{\text{opt}}$)成立。所以,Tauc 曲线的线性部分反映了材料的本征光吸收,而材料的本征吸收边($h\nu = E_{\text{opt}}$)对应着 $\alpha = 0$ 。因此,把 Tauc 曲线的线性部分延长至 $h\nu$ 轴(即 $\alpha = 0$)可以获得 E_{opt} 值。从图 3 可知,二个样品的光学带隙 E_{opt} 分别为 2.08 eV 和 1.87 eV。可见,光学带隙随着镶嵌 nc-Si 颗粒尺寸的减小而增大,这是量子限制效应的结果。

样品的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 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,通过比较它们信号的相对大小,求出待测介质的三阶非线性极化率。采用二硫化碳 CS₂ 作为参考介质,则采用简并四波混频测试 $\chi^{(3)}$ 的计算公式为^[8]

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} \left(\frac{n}{n_R} \right)^2 \sqrt{\frac{I}{I_R}} \frac{L_R}{L} \frac{\ln(1/T)}{(1-T)\sqrt{T}} \quad (3)$$

式中各物理量中的下标“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 $\chi_R^{(3)} = 1.7 \times 10^{-12}$ esu,CS₂ 厚度 $L_R = 10$ mm,nc-Si:H 薄膜的厚度 $L = 500$ nm,二个样品的线性折射率略有不同,分别为 $n_1 = 1.54$ 和 $n_2 = 1.58$ (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,以保证在相同的抽运光强下对 T 的测试。测量并计算得二个样品的透射率分别为 $T_1 = 51.0\%$ 和 $T_2 = 56.8\%$,由实验测定位相共轭信号光强比值 I/I_R ,利用(3)式可求得二个样品三阶非线性极化率分别为 $\chi_1^{(3)} = 3.8 \times 10^{-6}$ esu 和 $\chi_2^{(3)} = 4.3 \times 10^{-7}$ esu。

对此实验结果作如下的分析讨论。

室温下体硅的带隙为 1.12 eV,与 1.06 μm 激光的光子能量(1.16 eV)很好匹配。Jain 和 Kleinf^[9]利用了此近共振的特点,采用脉宽为 15 ns 的调 Q Nd:YAG 1.06 μm 激光作光源,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 $\chi^{(3)}$ 为 8.6×10^{-8} esu。与我们的实验结果相比,光学带隙不同的纳米硅薄膜,其 $\chi^{(3)}$ 值分别提高了不同的数量级。

对样品 2,其光学带隙 $E_{\text{opt}2} = 1.87$ eV,而实验采用的抽运激光的光子能量 $h\nu = 2.10$ eV,显然,光学非线性的测试是在离样品光吸收边的较远处,抽运光子能量 $h\nu$ 与材料光学带隙 E_{opt} 的匹配不如上述 Jain 等在体硅测试中的匹配条件。但即使这样,

样品的三阶非线性极化率($\chi_2^{(3)} = 4.3 \times 10^{-7}$ esu)也比 Jain 等在近共振条件下对体硅的测试所获得的 $\chi^{(3)}$ 值提高近一个数量级。我们认为,这正是纳米颗粒的量子限制效应使得三阶非线性光学效应增强的结果。硅元素半导体是非极性共价键材料,晶体结构对称性好,又是间接带结构,所以,体硅的光学非线性效应较弱。而当硅形成纳米颗粒,并且其尺寸小于其体硅激子玻尔半径(4.3 nm)而处于量子点状态时(1)由于纳米微粒具有很大的比表面积,导致其表面原子的平均配位数下降,不饱和键和悬键增多,硅纳米微粒不再具有典型的共价键特征,界面键结构将出现部分极化(2)纳米微粒只包含有限数目的晶胞,不再具有周期性的边界条件,硅材料的晶格结构对称性在纳米相时受到严重破坏(3)硅纳米微粒受到介质势垒的三维强限域作用,使纳米硅材料的能带结构呈现准直接带隙特征。因此,硅量子点材料克服了体硅材料的先天不足,其光学非线性响应将得以增强。这从我们的实验结果可以得到证实。

对样品 1,其光学带隙 $E_{\text{opt}1} = 2.08$ eV,与实验采用的抽运激光的光子能量(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 $\chi_1^{(3)} = 3.8 \times 10^{-6}$ esu,比体硅在近共振条件下获得的 $\chi^{(3)}$ 值提高了近二个数量级,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。同时,比较二个实验用样品的测试结果,也说明量子点材料在光吸收边附近,其非线性光学响应将有较大的提高。

实验时我们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,确认了测到的信号是位相共轭光信号。这保证了我们上述测试并讨论的是三阶非线性光学效应。

4 结 论

本文用 DFWM 技术研究了氢化纳米硅薄膜(nc-Si:H)的三阶非线性光学性质,结果表明,对晶态比为 15%和 30%的二个实验用 nc-Si:H 薄膜样品在光波长为 589 nm 处的三阶光学非线性极化率分别为 3.8×10^{-6} esu 和 4.3×10^{-7} esu,比在近共振条件下体硅的 $\chi^{(3)}$ 值分别提高了近二个和一个数量级。分析表明,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 Y. Masumoto , T. Kawamura , K. Era. Biexciton lasing in CuCl quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* ,1993 , **62**(3) :225 ~ 227
- 2 E. Hanamura. Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites. *Phys. Rev. B* ,1988 , **B37**(3) :1273 ~ 1279
- 3 R. K. Jain , R. C. Lind. Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses. *J. Opt. Soc. Am.* ,1983 , **73**(5) :647 ~ 653
- 4 S. Ohtsuka , T. Koyama , K. Tsunetomo *et al.*. Nonlinear optical property of CdTe microcrystallites doped glasses fabricated by laser evaporation method. *Appl. Phys. Lett.* , 1992 , **61**(25) :2953 ~ 2954
- 5 W. G. Yao , W. Z. Shi , L. X. Lin *et al.*. Nonlinear optical properties of GaAs particles embedded in SiO₂ thin films. *Sci. China Ser. A* (中国科学 A 辑) ,1996 , **26**(7) :636 ~ 641 (in Chinese)
- 6 Y. L. He , X. N. Liu , Z. C. Wang *et al.*. The preparation of nanosize crystalline silicon films. *Sci. China Ser. A* (中国科学 A 辑) ,1992 , **9** :995 ~ 1001 (in Chinese)
- 7 S. Furukawa , T. Miyasato. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H. *Phys. Rev. B* ,1988 , **B38**(8) :5726 ~ 5729
- 8 H. B. Liao , R. F. Xiao , J. S. Fu *et al.*. Large third-order nonlinear optical susceptibility of Au-Al₂O₃ composite films near the resonant frequency. *Appl. Phys. B* ,1997 , **65**(4-5) :673 ~ 676
- 9 R. K. Jain , M. B. Klein. Degenerate four-wave mixing near the band gap of semiconductors. *Appl. Phys. Lett.* ,1979 , **35**(6) :454 ~ 456